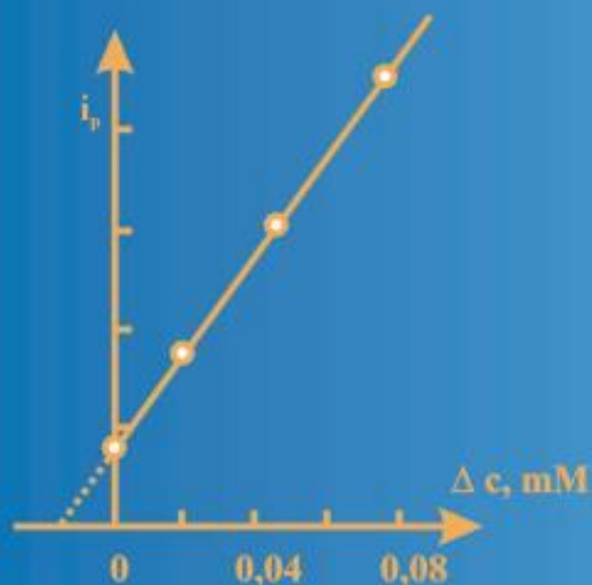
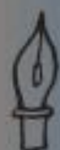
ANA ION
FLORINEL GABRIEL BĂNICĂ

METODE ELECTROCHIMICE ÎN ANALIZA CHIMICĂ







ARS DOCENDI
2002

ANA ION **FLORINEL GABRIEL BĂNICĂ**

METODE ELECTROCHIMICE ÎN ANALIZA CHIMICĂ

Ediția a II-a revizuită și adăugită



ARS DOCENDI
2002

REFERENȚI ŞTIINȚIFICI:
Prof. Dr. Doc. Constantin LUCA (Universitatea „Politehnica“ din Bucureşti)
Dr. Nicolae SPĂTARU (Institutul de Chimie Fizică „I. G. Murgulescu“ al Academiei Române)

Copertă şi design:
IONUȚ TOLONTAN

Volum editat cu sprijinul financiar al Consiliului Național de Finanțare
a Învățământului Superior (Proiect CNFIS 183/2000-2002)

EDITURA ARS DOCENDI A UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREŞTI
editură academică recunoscută de
Consiliul Național al Cercetării Ştiințifice din Învățământul Superior

Şos. Panduri 90, sector 5, Bucureşti
Tel./Fax: 01 410 25 75
E-mail: ars.docendi@chem.unibuc.ro
http://www.arsdocendi.ro

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale
ION, ANA
Metode electrochimice în analiza chimică / Ana Ion, Florinel Gabriel Bănică,
- Ed. a 2-a, rev. - Bucureşti : Ars Docendi, 2002
280p. 24 cm
ISBN 973 - 558 - 026 - 8

I. Bănică, Florinel Gabriel
544.6:543

Tipărit la Tipografia Editurii Ars Docendi

METODE ELECTROCHIMICE ÎN ANALIZA CHIMICĂ

PREFAŢĂ

Lucrarea *Metode electrochimice în analiza chimică* este o ediţie revizuită şi extinsă a volumului cu acelaşi titlu, publicat în anul 2000 la Editura Printech din Bucureşti.

Cartea este destinată în primul rând studenţilor care se pregătesc în acest domeniu. De aceea, lucrarea a fost concepută la un nivel de accesibilitate corespunzător. Astfel, în primele două capitole sunt prezentate într-o formă generală aspectele legate de analiza chimică prin metode instrumentale, precum şi diferite modalităţi de utilizare a proprietăţilor fizico-chimice ale unei probe pentru a obţine informaţie analitică.

Capitolul 3 include noţiuni generale de electrochimie, utile pentru fundamentarea aplicaţiilor analitice ale mărimilor electrice caracteristice unui sistem electrochimic: curent electric, potenţial electric, rezistenţă electrică sau cantitate de electricitate.

Metodele electrochimice de analiză, precum conductometria, potenţiometria, voltametria şi coulometria, sunt descrise în capitolele 4 - 7. Sunt prezentate date generale asupra metodelor, însoţite de detalii teoretice şi experimentale, dar şi aplicaţiile acestora în analiza directă sau indirectă. Latura aplicaţiilor analitice este completată prin prezentarea unor exerciţii, propuse pentru rezolvare, şi de asemenea prin indicaţii bibliografice relevante pentru domeniul abordat.

Ediţia de faţă s-a completat cu un nou capitol, Capitolul 8, intitulat *Metode de separare şi analiză bazate pe migrarea în câmp electric*. Introducerea acestui capitol, în care sunt expuse principiile electroforezei pe tub capilar, se datorează dezvoltării deosebite pe care a cunoscut-o această metodă în ultimii ani. De asemenea, s-au adăugat o serie de secţiuni noi, utile celor care doresc să cunoască tendinţele actuale din domeniul metodelor electrochimice de analiză.

Lucrările incluse în Bibliografia generală pot fi consultate pentru aprofundarea problemelor expuse în această lucrare sau pentru a găsi modalităţi diferite de tratare a acestor probleme. Unele recomandări bibliografice, cu caracter specializat, s-au adăugat secţiunilor dedicate unor aspecte de interes deosebit.

Elaborarea acestei lucrări s-a realizat, în parte, la Departamentul de Chimie al Universităţii Norvegiene de Ştiinţe şi Tehnologie (NTNU), căruia autorii îi sunt recunoscători pentru facilităţile puse la dispoziţie.

Autorii mulţumesc, de asemenea, Consiliului Naţional pentru Finanţarea Învăţământului Superior (Proiect 183/2000-2002) pentru sprijinul financiar acordat în vederea documentării şi tipăririi lucrării.

Autorii

S-au adăugat acestei versiuni câteva referințe bibliografice posterioare anului în care s-a publicat ediția originală.

CUPRINS

LISTĂ DE SIMBOLURI

a	-	activitatea termodinamică
A	-	suprafaţa electrodului; absorbanţa
$[A]$	-	concentraţia speciei A (în mol/l)
$\boldsymbol{A}$	-	constanta pre-exponenţială din relaţia Arrhenius
b	-	factorul Nernst ($2{,}303RT/F$)
c	-	concentraţie
$c_{O,i}$	-	concentraţia speciei O la interfaţa electrod-soluţie
$(c_{O,i})_{eq}$	-	concentraţia speciei O la interfaţa electrod-soluţie în condiţii de echilibru
$c_{O,s}$	-	concentraţia speciei O în volumul soluţiei
C	-	capacitatea electrică
D	-	coeficientul de difuziune
e	-	sarcina electrică elementară
E	-	intensitatea câmpului electric
E_a	-	eroarea absolută
E_r	-	eroarea relativă
f	-	coeficientul de activitate al speciei A
F_e	-	forţa electrostatică
F_f	-	forţa de frecare
F	-	constanta Faraday (F = 96.487 A·s/mol electroni)
g	-	acceleraţia gravitaţională
G	-	energia liberă Gibbs
$\Delta G^{\#}$	-	energia de activare
$\Delta G_c^{\#}$	-	energia de activare pentru procesul catodic
$\Delta G_{c,0}^{\#}$	-	energia de activare pentru procesul catodic la un potenţial de electrod egal cu potenţialul standard
h	-	înălţimea
H	-	înălţimea talerului teoretic
i	-	intensitatea curentului electric
i_a	-	curentul anodic
i_c	-	curentul catodic
$i_{c,d}$	-	curent-limită de difuziune catodic

$i_{a,d}$	-	curent limită de difuziune anodic
i_d	-	curentul-limită de difuziune
$\bar{i}_d$	-	curent-limită de difuziune mediu
I	-	tăria ionică a unei soluţii
j	-	densitatea de curent
j_a	-	densitatea de curent anodic
$j_{a,eq}$	-	densitatea curentului anodic în condiţii de echilibru
j_c	-	densitatea de curent catodic
$j_{c,eq}$	-	densitatea curentului catodic în condiţii de echilibru
j_0	-	densitatea curentului de schimb
j_0^o	-	densitatea curentului de schimb în starea standard
j_k	-	densitatea curentului cinetic
J	-	fluxul masic
J_O	-	fluxul masic pentru substanţa O
k	-	echivalentul electrochimic
k^o	-	constanta de viteză în condiţii standard (constanta de viteză standard)
k_a	-	constanta de viteză pentru reacţia anodică
k_c	-	constanta de viteză pentru reacţia catodică
$k_{i,j}$	-	coeficientul de selectivitate al metodei de determinarea a speciei "i" în prezenţa interferentului "j"
K	-	constanta de echilibru
K_a	-	constanta de aciditate
K_s	-	produsul de solubilitate
l	-	lungimea
L	-	conductanţa
m	-	cantitatea de substanţă
$\mathbf{m}$	-	debitul de mercur
m_O	-	coeficientul de transfer de masă pentru specia O
n	-	numărul de electroni transferaţi într-o reacţie de electrod
N	-	numărul de talere teoretice
N_A	-	numărul lui Avogadro
N_O	-	numărul de moli substanţă O transformaţi într-o reacţie de electrod
p_A	-	presiunea parţială a gazului A
P	-	probabilitatea; intensitatea unui fascicul de lumină
q	-	sarcina electrică superficială
Q	-	cantitatea de electricitate
R	-	rezistenţa electrică; rezoluţia separării prin electroforeză

R_v	-	rezistenţa electrică a instrumentului
R_{cel}	-	rezistenţa electrică a celulei electrochimice
r	-	raza
r_c	-	raza capilarei
R	-	constanta gazului ideal (R = 8,314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
s	-	abaterea standard absolută
s_m	-	abaterea standard a mediei
s	-	coeficientul de abatere de la comportarea ideală, definit pentru un electrod indicator
S	-	sensibilitatea unei metode
S_t	-	sensibilitatea teoretică a unei metode
t	-	timpul
t_1	-	timpul sau perioada de picurare pentru electrodul de mercur picurător
t_k	-	numărul de transport al ionului "k"
t_m	-	timpul de migrare
T	-	temperatura absolută
u	-	mobilitatea sau viteza de migrare absolută
U	-	tensiunea electrică
u_{EF}	-	mobilitatea electroforetică
u_{EO}	-	mobilitatea electroosmotică
v	-	viteza
v_a	-	viteza reacţiei anodice
v_c	-	viteza reacţiei catodice
v_{EF}	-	viteza de deplasare electroforetică
ν_{EO}	-	viteza de curgere electroosmotică
V	-	volumul
$\bar{x}$	-	media aritmetică
z	-	sarcina unui ion
Z	-	impedanţă
w	-	lărgimea la semi-înălţime a picului în puls-polarografia diferenţială; lărgimea picului în electroforeza pe tub capilar
α	-	gradul de disociere a unui electrolit; coeficientul de transfer de sarcină pentru un proces catodic
β	-	coeficientul de transfer de sarcină pentru un proces anodic
β_{MX}	-	constanta de stabilitate a combinaţiei MX
δ	-	grosimea stratului de difuziune
ε	-	potenţialul de electrod
ε^o	-	potenţialul redox standard al unei semicelule
ε^f	-	potenţialul formal

ε_{AC}	-	potenţialul alternativ de formă sinusoidală
ε_{as}	-	potenţialul de asimetrie
ε_{cel}	-	tensiunea electromotoare a unei celule electrochimice
ε_{diel}	-	constanta dielectrică
ε_{eq}	-	potenţialul de electrod în condiţii de echilibru
ε_{i}	-	potenţialul intefacial
ε_{ind}	-	potenţialul electrodului indicator
ε_{j}	-	potenţialul de joncţiune
ε_{m}	-	potenţialul de membrană
ε_{ref}	-	potenţialul electrodului de referinţă
$\varepsilon_{1/2}$	-	potenţialul de semiundă
$(\varepsilon_{1/2})_{ir}$	-	potenţialul de semiundă pentru un proces ireversibil
γ	-	sensibilitatea analitică; tensiunea superficială
η	-	vâscozitatea dinamică; supratensiunea
η_{i}	-	randamentul de curent
λ	-	conductivitatea
Λ	-	conductivitatea molară
Λ_{i}	-	conductivitatea ionică molară
$\Lambda_{N,i}$	-	conductivitatea ionică echivalentă
Λ_{∞}	-	conductivitatea molară la diluţie infinită
θ	-	constanta celulei conductometrice
ρ	-	rezistivitatea electrică, densitatea
σ	-	dispersia
τ	-	interval de timp
ν	-	frecvenţa; vâscozitatea cinematică
ω	-	viteza unghiulară (în rad/s)
Ψ	-	potenţialul la limita internă a stratului difuz
ζ	-	potenţialul zeta
$\aleph_{O}$	-	constanta Ilkovič pentru specia O

ABREVIERI

AChE	-	acetilcolinesteraza
CEM	-	cromatografia electrocinetică micelară
DPP	-	puls-polarografia diferenţială (în engleză, Differential Pulse-Polarography)
DMF	-	dimetilformamida
DMSO	-	dimetilsulfoxid
EC	-	electroforeza pe tub capilar; proces de electrod urmat de o reacţie chimică cu formare de produşi inactivi
EC'	-	proces de electrod urmat de o reacţie chimică cu regenerarea reactantului
ECS	-	electrod de calomel saturat
EDTA	-	acidul etilendiaminotetraacetic
EIS	-	electrod ion-selectiv
EMP	-	electrod de mercur picurător
ESH	-	electrod-standard de hidrogen
GOD	-	glucozoxidaza
H_2Q	-	hidrochinonă
HMDE	-	electrod-picătură de mercur suspendată (în engleză, Hanging Mercury Drop Electrode)
IUPAC	-	Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată
LDC	-	limita determinărilor cantitative
LL	-	limita de liniaritate
MPR	-	6-mercaptopurina-9D-riboza
NIST	-	National Institute of Standards and Technology
NPP	-	puls-polarografia normală (în engleză, Normal Pulse-Polarography)
OAc^-	-	anionul acetat
Q	-	chinonă
RSD	-	abaterea standard relativă
SECM	-	microscopie electrochimică cu baleiaj (în engleză, Scanning Electrochemical Microscopy)
SDS	-	dodecil sulfat de sodiu
SMDE	-	electrod-picătură de mercur statică (în engleză, Static Nercury Drop Electrode)
SWV	-	voltametria cu undă rectangulară (în engleză, Square-Wave Voltammetry)
T.E.M.	-	tensiunea electromotoare
TFB	-	anionul tetrafenilborat
Y^{4-}	-	EDTA complet disociat

CAPITOLUL 1

INTRODUCERE ÎN CHIMIA ANALITICĂ

1.1. Definiţia şi obiectivele chimiei analitice

Chimia, ca disciplină ştiinţifică, are două obiective principale, anume sinteza chimică şi analiza chimică.

Sinteza chimică, aplicată la scară industrială, produce bunuri necesare activităţii economice şi vieţii curente.

Analiza chimică reprezintă un ansamblu de operaţii chimice, fizice sau fizico-chimice, având ca scop determinarea compoziţiei chimice a substanţei analizate (denumită probă). În urma analizei chimice rezultă informaţie referitoare la compoziţia chimică, informaţia de acest fel fiind necesară pentru elaborarea de decizii în diverse domenii de activitate precum industria chimică, industria metalurgică, biotehnologie şi producţia de alimente, agricultură, controlul şi protecţia calităţii mediului, ocrotirea sănătăţii, etc. Ramura ştiinţelor fizico-chimice având ca obiective elaborarea de metode analitice şi aplicarea acestora în activitatea practică poartă numele de chimie analitică.

În decursul evoluţiei sale, chimia analitică a căpătat un pronunţat caracter interdisciplinar, preluând numeroase elemente din fizică (metode şi instrumente de măsură), matematică (metode de prelucrare statistică a datelor analitice), biochimie, biologie, electronică şi automatică.

Proba reprezintă de obicei doar o mică parte (un eşantion) din materialul analizat. Având în vedere posibila neomogenitate a acestuia, este necesar ca proba să fie reprezentativă. Cu alte cuvinte, proba trebuie să fie prelevată astfel încât compoziţia ei să reflecte compoziţia materialului analizat. Dacă se pune problema determinării compoziţiei pentru o cantitate foarte mare de material, se recomandă recoltarea mai multor probe, din diverse puncte, urmând a se determina ulterior compoziţia medie pe baza datelor obţinute prin analiza probelor individuale. Termenul de analit se va utiliza în continuare pentru a desemna orice component al probei care urmează a fi determinat prin analiză chimică. Constituenţii probei, care nu constituie obiectul analizei, formează matricea probei.

Analiza calitativă oferă informaţii asupra componenţilor unei probe (atomi, ioni sau molecule) iar **analiza cantitativă** indică proporţia relativă a componentelor dintr-o probă. De multe ori, analiza chimică se rezumă numai la determinări cantitative, de exemplu atunci când se analizează un produs industrial, ai cărui constituenţi sunt cunoscuţi. În acest caz, analiza cantitativă urmăreşte verificarea gradului de concordanţă între compoziţia produsului, stabilită prin standarde sau alte reglementări, şi compoziţia determinată prin analiza chimică de laborator. Rezultă de aici că analiza chimică are un rol deosebit de important în controlul calităţii produselor.

Controlul analitic al materiilor prime, efectuat pentru a stabili dacă acestea sunt compatibile cu caracteristicile utilajelor şi aparatelor destinate prelucrării lor, este de asemenea deosebit de important. Totodată, prin controlul analitic al intermediarilor pe parcursul unui proces tehnologic, se obţin indicaţii asupra modului de funcţionare a utilajelor, putându-se astfel evita accidentele sau obţinerea unor produse de calitate necorespunzătoare.

Este evident că activitatea de control analitic reprezintă o componentă importantă a procesului de producţie. De aceea, pe lângă unităţi sau secţii de producţie sunt organizate laboratoare adaptate nevoilor acestora. Controlul analitic presupune prelevarea (recoltarea) de probe, expedierea acestora către laborator, efectuarea analizei şi consemnarea rezultatelor într-un document numit **buletin de analiză**. În multe cazuri, această procedură este prea lentă, motiv pentru care s-a recurs la **analiza automată**, realizată cu ajutorul unor instrumente specializate, instalate pe fluxul tehnologic. Aceste instrumente (**analizoare**) indică (sau înregistrează grafic), periodic (sau continuu), parametrii analitici importanţi pentru desfăşurarea procesului tehnologic. Împreună cu parametrii fizici (temperatură, presiune, debit, etc.), parametrii analitici permit controlul riguros al desfăşurării procesului tehnologic.

Analiza automată în flux este mult mai rapidă decât analiza de laborator. În plus, analizoarele pot fi incluse în sisteme automate de reglare a parametrilor tehnologici. Totuşi, analiza automată nu poate substitui în totalitate analiza de laborator, cele două procedee completându-se reciproc.

1.2. Definirea analizei instrumentale

Analiza chimică se bazează pe faptul că proprietăţile fizice şi chimice ale substanţelor sunt dependente de compoziţia lor chimică. Prin urmare, este necesară definirea unei mărimi care se corelează univoc cu compoziţia chimică a probei (sau cu concentraţia analitului). Această mărime fizică va fi denumită **semnal analitic** (sau simplificat, semnal). Măsurarea semnalului este, de obicei, precedată de o serie de operaţii pregătitoare. Informaţia analitică rezultă din prelucrarea matematică a valorii semnalului analitic.

Analiza chimică cantitativă presupune selectarea metodei de analiză, obţinerea probei reprezentative, prepararea probei de laborator, eliminarea interferenţelor, măsurarea proprietăţii analitului (semnalul analitic), calculul rezultatului, estimarea corectitudinii rezultatelor.

Principiile expuse mai sus vor fi exemplificate în cazul determinării gravimetrice a fierului. Operaţiile pregătitoare sunt: dizolvarea probei, oxidarea ionului Fe^{2+} la Fe^{3+}, precipitarea $Fe(OH)_3$, filtrarea şi spălarea precipitatului, uscarea şi calcinarea acestuia, rezultând în final oxidul feric (Fe_2O_3), cu compoziţie chimică bine definită. Masa acestuia se determină prin cântărire şi valoarea rezultată (m, în grame) reprezintă semnalul analitic. Pentru a determina în final cantitatea de fier din probă se recurge exclusiv la **principiile stoechiometriei**.

În cazul volumetriei, semnalul analitic este reprezentat de cantitatea de reactiv de titrare necesară pentru transformarea analitului prin diverse reacţii (neutralizare, oxido-reducere, complexare, precipitare). Rezultatul analizei se calculează recurgând, de asemenea, la principiile stoechiometriei.

Gravimetria şi volumetria sunt **metode chimice de analiză** deoarece recurg numai la principii de calcul specifice chimiei. Semnalul analitic este reprezentat de cantitatea de produs rezultat (în gravimetrie) sau de cantitatea de reactiv consumat (în volumetrie) într-o anumită etapă definitorie a analizei. Pentru separarea analitului de ceilalţi constituenţi ai probei, în analiza prin metode chimice se apelează la metode de separare precum extracţia, distilarea, precipitarea, cristalizarea, sublimarea.

Metodele instrumentale de analiză au drept caracteristică esenţială faptul că se bazează pe măsurarea unei proprietăţi fizice a analitului, cum ar fi conductivitatea termică sau electrică, fluorescenţa, absorbţia sau emisia de radiaţie, etc. Mărimea fizică măsurată reprezintă semnalul analitic şi se corelează cu concentraţia analitului printr-o relaţie matematică, care poartă numele de **funcţie de etalonare**. Spre deosebire de metodele chimice, metodele instrumentale recurg la principii şi metode ale fizicii şi chimiei fizice în vederea fundamentării metodelor de măsură şi stabilirii funcţiei de etalonare.

Cele mai importante metode instrumentale de analiză sunt metodele spectroscopice şi metodele electroanalitice.

Metodele spectroscopice se bazează pe măsurarea unor proprietăţi ale radiaţiei electromagnetice emise, absorbite, împrăştiate sau refractate de către atomi sau fragmente de atomi din molecula analitului.

Metodele electroanalitice se bazează pe măsurarea unei proprietăţi electrice a sistemului conţinând analitul, cum ar fi potenţialul sau curentul electric, cantitatea de electricitate sau rezistenţa electrică.

Alte metode de analiză includ măsurarea unor proprietăţi precum raportul masă-sarcină electrică (spectrometria de masă), viteza de reacţie (metode cinetice), proprietăţi radioactive (metode radiochimice), proprietăţi termice.

Trebuie subliniat faptul că metodele chimice şi cele instrumentale nu se exclud reciproc, fiecare având un rol bine determinat.

1.3. Componentele de bază ale instrumentelor analitice

În cazul metodelor instrumentale de analiză, pentru a măsura o anumită proprietate fizică a sistemului studiat, este necesară utilizarea unui instrument analitic. Componentele de bază ale unui instrument analitic sunt generatorul de

semnal, sistemul de detecţie, sistemul de prelucrare a semnalului şi dispozitivul indicator.

Generatorul de semnal produce un semnal care reflectă natura şi concentraţia analitului în probă. În cel mai simplu caz, generatorul de semnal este un compus sau un ion generat de analit. De exemplu, în determinările de pH generatorul de semnal este proba însăşi. Există însă şi instrumente în care generatorul de semnal este mult mai elaborat, îndeosebi în determinările spectroscopice.

Sistemul de detecţie (traductor) are rolul de a transforma semnalul generat de către analit într-un semnal măsurabil. În determinările potenţiometrice de pH sistemul de detecţie este reprezentat de electrodul indicator al ionului H^+, cum ar fi electrodul de sticlă. În acest caz, semnalul rezultat este tensiunea electromotoare a celulei de măsurare.

Sistemul de prelucrare a semnalului are rolul de a modifica semnalul produs în sistemul de detecţie într-o formă corespunzătoare pentru a deveni accesibil observării sale cu ajutorul unui dispozitiv indicator. Prelucrarea semnalului se poate face de exemplu prin amplificare, integrare, diferenţiere, amortizare sau filtrare pentru îndepărtarea zgomotului de fond.

Semnalul analitic prelucrat este adus într-o formă accesibilă analistului cu ajutorul **dispozitivului indicator**. Acesta poate fi afişajul numeric al unui ecran, gradaţiile unei scale, înregistrarea grafică pe hârtie înregistratoare. În cazul instrumentaţiei de laborator asistate de computer dispozitivul indicator poate fi un computer.

1.4. Modalităţi de operare a instrumentelor computerizate

Măsurătorile analitice computerizate implică interacţii diferite între utilizator şi instrumentul analitic, în funcţie de nivelul la care se realizează controlul computerizat al analizei: *off-line, on-line* sau *in-line*. În Fig. 1.1 se prezintă schematic interacţia utilizatorului cu instrumentul analitic în cazul celor trei variante de operare.

Sistemul de lucru *off-line* presupune faptul că datele sunt colectate de către operator şi ulterior transferate în computer pentru prelucrare.

Metoda de lucru *on-line* diferă de cea *off-line* prin faptul că în acest caz există o cale de comunicaţie directă între instrument şi computer, comunicaţie facilitată de **interfaţa electronică**. Semnalul este preluat de interfaţă, prelucrat (prin netezire, digitalizare) şi transferat în computer. Computerul colectează datele şi pune la dispoziţia analistului mijloacele de prelucrare a acestora.

Utilizarea computerului sau microprocesorului în sistem *in-line* elimină comunicaţia directă între operator şi instrumentul de măsură, aceasta fiind mediată de către computer. Programarea computerului de regulă nu este realizată de către operatorul analist, a cărui activitate constă îndeosebi în selectarea opţiunilor de lucru adecvate.

Transferarea datelor colectate se face în timp real atunci când computerul operează *on-line* sau *in-line*. De obicei, viteza de colectare a datelor este mult mai mare decât viteza cu care sunt generate, drept pentru care prelucrarea datelor se poate face în intervalul de timp scurs între două achiziţii de date.

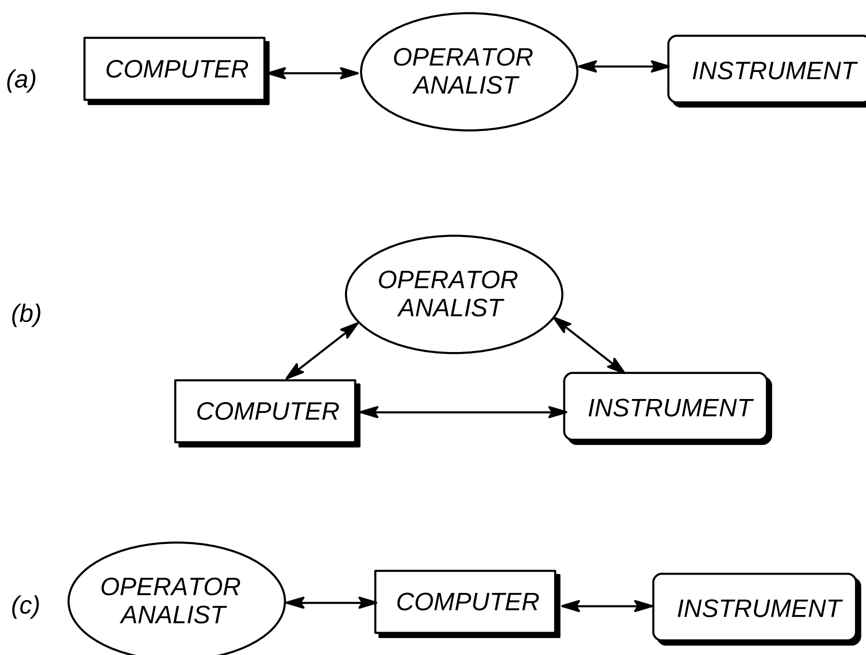


Fig. 1.1: Modalităţi de utilizare a computerului în măsurătorile analitice: (a) *off-line*; (b) *on-line*; (c) *in-line*

Prelucrarea datelor analitice presupune în general calcule de concentraţie, netezirea curbei, combinarea datelor cu cele colectate anterior şi stocate, reprezentarea grafică şi afişarea rezultatului final. Prelucrarea în timp real se desfăşoară simultan cu colectarea de date. Avantajul principal al acestui mod de operare este reducerea spaţiului de memorie alocat stocării de date, existând astfel posibilitatea de a utiliza computere modeste din punct de vedere al performanţelor, dar al căror cost este mic. De asemenea, există posibilitatea de ajustare a parametrilor instrumentului în timpul colectării datelor, pentru îmbunătăţirea calităţii semnalelor ce urmează a fi colectate.

Un exemplu de instrument controlat de microprocesor cu procesare în timp real este titratorul automat (prezentat în Capitolul 5). Acest instrument este conceput astfel încât să aibă capacitatea de a stoca în formă digitală curba de variaţie a potenţialului de electrod funcţie de volumul de titrant adăugat. Prin calculul în timp real al primei derivate a curbei potenţial de electrod - volum de titrant adăugat, se poate anticipa punctul de echivalenţă şi deci viteza de adăugare a titrantului în proba de analizat.

Interacţiunea computer - instrument analitic poate fi activă sau pasivă. În aplicaţiile pasive, computerul nu participă la controlul experimentului, ci se

utilizează pentru colectarea, procesarea şi stocarea de date sau în acţiuni de căutare şi afişare. Activitatea de stocare şi căutare a computerului este extrem de utilă şi eficientă, de exemplu în analizele calitative prin metode spectrale, unde spectrul unei probe complexe trebuie comparat cu mii de spectre ale substanţelor pure. Computerul poate efectua această activitate în câteva secunde sau minute. În analizele electrochimice, computerul se poate utiliza în colectarea de date şi în procesarea lor, dar şi în controlul procesului analitic.

Interacţiunea activă a computerului cu instrumentul de măsură este posibilă atunci când computerul controlează succesiunea etapelor necesare pentru funcţionarea instrumentului. De exemplu, în determinările spectroscopice, computerul poate alege sursa de radiaţie adecvată, comandă activarea sursei şi ajustarea intensităţii radiaţiei la un nivel corespunzător, determină trecerea fascicolului de radiaţie prin proba de analizat şi prin proba martor, controlează monocromatorul pentru selectarea radiaţiei de o anumită lungime de undă, ajustează răspunsul detectorului şi înregistrează semnalul obţinut. Programarea computerului se poate face şi pentru a modifica parametrii de lucru ai instrumentului pe parcursul determinărilor, astfel încât să se îmbunătăţească calitatea măsurătorilor ulterioare. Instrumentele controlate de computer sunt denumite **instrumente automate**. Eficienţa analizelor efectuate cu instrumente automatizate este mult superioară celor efectuate manual, îndeosebi în laboratoarele în care se efectuează analize de rutină.

În aplicaţiile active, computerul controlează procesul analitic, colectează şi prelucrează datele în timpul desfăşurării experimentului. Instrumentele moderne de analiză includ unul sau mai multe microprocesoare care controlează funcţiile aparatului, ca de exemplu viteza de adăugare a reactivului, potenţialul unui electrod, momentul în care începe integrarea unui semnal.

CAPITOLUL 2

CARACTERISTICI GENERALE ALE METODELOR DE ANALIZĂ CANTITATIVĂ

2.1. Funcţia de etalonare în chimia analitică

Prelucrarea informaţiei analitice rezultate în urma unei analize chimice presupune cunoaşterea funcţiei de corelaţie a semnalului analitic cu concentraţia analitului, corelaţie denumită **funcţie de etalonare**. Cunoaşterea acestei funcţii permite calcularea cantităţii (concentraţiei) unei specii dintr-o probă necunoscută.

Cele mai simple expresii ale funcţiei de etalonare se întâlnesc în cazul metodelor chimice de analiză cantitativă, anume volumetria şi gravimetria. În acest caz semnalul analitic este cantitatea de substanţă consumată sau produsă în timpul transformărilor la care este supus analitul, cantitate exprimată în unităţi de volum (în analizele volumetrice) sau în unităţi de masă (în analizele gravimetrice).

În cazul metodelor instrumentale de analiză, semnalul analitic este o mărime fizică oarecare, dependentă de compoziţia chimică a probei. Funcţia de etalonare are în acest caz o expresie matematică complexă, care nu este întotdeauna complet definită. Într-o formă generală, această funcţie se poate scrie în forma $y = f(c, a_1, a_2, ..., a_N)$, în care y este semnalul analitic, c este concentraţia analitului iar $a_1, a_2, ..., a_N$ sunt parametri cu valori constante, care depind de caracteristicile metodei şi ale probei analizate. Reprezentarea grafică a funcţiei de etalonare se numeşte **grafic (curbă) de etalonare**.

În funcţie de modul de utilizare a semnalului analitic în calculul rezultatului analizei, se disting **metode de analiză cantitativă directe** şi **metode indirecte**.

2.1.1. Metode directe de analiză

În varianta directă, calculul concentraţiei analitului se face direct, pe baza funcţiei de etalonare, utilizând valoarea măsurată a semnalului analitic.

Aplicarea unei metode de analiză în determinările directe este condiţionată de cunoaşterea expresiei matematice a funcţiei de etalonare şi a valorilor parametrilor $a_1, a_2, ..., a_N$. Se numesc **metode directe absolute,** metodele pentru care, atât expresia funcţiei de etalonare, cât şi valorile parametrilor $a_1, a_2, ..., a_N$, sunt cunoscute cu exactitate. Metodele chimice de analiză cantitativă (gravimetria şi volumetria) sunt metode directe absolute. Printre metodele instrumentale, metodele absolute reprezintă, de obicei, excepţii, deoarece complexitatea fenomenelor face să apară unele incertitudini în privinţa funcţiei de etalonare.

Un exemplu de metodă directă absolută este reprezentat de metoda coulometrică. Metoda presupune electroliza soluţiei care conţine analitul, semnalul fiind reprezentat de cantitatea de electricitate, Q (exprimată în coulombi), necesară pentru reducerea sau oxidarea cantitativă a analitului. Funcţia de etalonare este reprezentată de expresia primei legi a electrolizei: $m = kQ$, unde m este cantitatea de analit, k este echivalentul electrochimic al analitului iar Q este cantitatea de electricitate definită mai sus. Funcţia de etalonare conţine un singur parametru, k, a cărui valoare se cunoaşte cu precizie pentru orice substanţă.

De cele mai multe ori există anumite incertitudini în privinţa funcţiei de etalonare. Astfel, chiar dacă se cunoaşte expresia ei matematică, pot interveni parametri a căror valoare numerică nu se poate calcula pe baze teoretice. În astfel de situaţii se stabileşte pe cale experimentală corelaţia dintre semnal şi concentraţia analitului, operaţia respectivă fiind denumită **etalonare** (sau **calibrare**). Această procedură este caracteristică pentru **metodele relative**.

Cea mai mare parte a metodelor instrumentale de analiză se pot aplica în determinări directe numai prin determinări relative faţă de probe etalon. **Probele etalon** sunt probe pentru care se cunoaşte cu exactitate concentraţia analitului. Se recomandă ca probele etalon să reproducă cât mai fidel compoziţia matricei probei.

În continuare sunt prezentate câteva variante de aplicare a metodelor de analiză în determinări directe relative, anume (i) metoda comparaţiei cu o probă etalon, (ii) metoda graficului sau a funcţiei de etalonare şi (iii) metodele bazate pe variaţia controlată a concentraţiei analitului (metoda adaosului unic şi metoda adaosurilor succesive).

(i) Metoda comparaţiei cu o probă etalon

Această metodă se poate aplica pentru funcţii de etalonare de tipul:

$$y = bc \tag{2.1}$$

pentru care panta, b, nu depinde de concentraţia analitului.

Metoda constă în compararea semnalului analitic y_x, măsurat pentru proba necunoscută de concentraţie c_x, cu cel înregistrat pentru o probă etalon (y_{et}), având concentraţia c_{et}. Pe baza expresiei funcţiei de etalonare (2.1), calculul concentraţiei analitului se va face conform relaţiei:

$$c_x = c_{et}(y_x / y_{et}) \quad (2.2)$$

Metoda permite determinarea relativ rapidă a concentraţiei analitului, însă este susceptibilă de erori datorită faptului că utilizează numai două perechi de valori experimentale. De aceea, pentru a îmbunătăţi precizia determinărilor, se recomandă utilizarea metodelor care utilizează mai multe date experimentale (metoda graficului de etalonare sau metoda adaosurilor succesive).

(ii) Metoda graficului sau a funcţiei de etalonare

Curba de calibrare (etalonare) este reprezentarea grafică a corelaţiei dintre mărimea fizică măsurabilă (variabila dependentă - y) şi concentraţia speciei de determinat sau o mărime derivată de la concentraţie (variabila independentă - x). Forma cea mai convenabilă a curbei de etalonare este linia dreaptă care trece prin origine, reprezentată prin funcţia $y = bx$, unde panta dreptei de etalonare, b, exprimă sensibilitatea metodei analitice.

Reprezentarea grafică a curbei de etalonare este metoda cea mai simplă şi rapidă de exprimare a corelaţiei dintre semnalul analitic şi concentraţie. Datele necesare pentru a trasa curba de etalonare se obţin cu ajutorul unui set de soluţii etalon. Pentru a determina concentraţia analitului într-o probă necunoscută se apelează la metoda interpolării grafice.

În funcţie de tendinţa generală de evoluţie a datelor experimentale şi de forma curbei, se poate recurge şi la metode numerice de corelare a datelor. Pe baza reprezentării grafice a datelor experimentale şi în scopul prelucrării numerice a datelor, se recomandă eliminarea acelor puncte care se abat grosier de la tendinţa generală de evoluţie a curbei empirice.

Metodele numerice permit îmbunătăţirea remarcabilă a preciziei analizei. Cea mai utilizată metodă numerică pentru stabilirea corelaţiei dintre variabile este **metoda celor mai mici pătrate**. Aplicarea acestei metode necesită alegerea unei funcţii de corelare $y - c$, pe baza principiilor fizico-chimice ale metodei utilizate, sau pe baze pur empirice. Parametrii acesteia (a_1, a_2, ..., a_N) se calculează astfel încât suma pătratelor abaterilor valorilor de semnal determinate experimental (y_i) de la valorile de semnal corespunzătoare funcţiei alese (y) să fie minimă:

$$\sum_{i=1}^{N} (y_i - y)^2 = minim \quad (2.3)$$

în care N este numărul perechilor de date experimentale de forma (x_i, y_i) obţinute cu ajutorul soluţiilor etalon. Condiţia exprimată de relaţia (2.3) permite determinarea parametrilor funcţiei de etalonare, punând condiţia ca prima derivată a sumei în raport cu oricare dintre parametrii funcţiei de etalonare să fie nulă. Se obţine astfel un sistem de ecuaţii liniare, soluţiile acestuia fiind parametrii funcţiei de etalonare.

De exemplu, dacă funcţia de etalonare este de tip liniar:

$$y = a + bx \quad (2.4)$$

prin aplicarea condiţiei exprimate de relaţia (2.3) se obţine un sistem de 2 ecuaţii, în care necunoscutele sunt parametrii *a* şi *b*:

$$\begin{cases} Na + b\sum_{i=1}^{N} x_i = \sum_{i=1}^{N} y_i \\ a\sum_{i=1}^{N} x_i + b\sum_{i=1}^{N} x_i^2 = \sum_{i=1}^{N} (xy)_i \end{cases} \quad (2.5)$$

Dacă determinantul sistemului este diferit de zero, atunci soluţiile se calculează pe baza expresiilor:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 \sum_{i=1}^{N} y_i - \sum_{i=1}^{N} x_i \sum_{i=1}^{N} (xy)_i}{N\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2} \quad (2.6a)$$

$$b = \frac{N\sum_{i=1}^{N} (xy)_i - \sum_{i=1}^{N} x_i \sum_{i=1}^{N} y_i}{N\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2} \quad (2.6b)$$

Pentru exemplificare, în Fig. 2.1 se prezintă o curbă de calibrare liniară şi ecuaţia acesteia, calculată prin metoda celor mai mici pătrate.

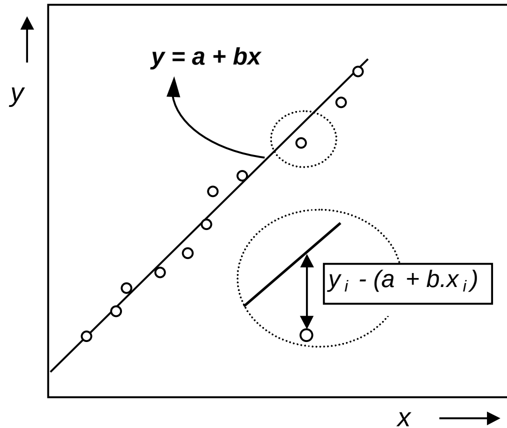


Fig. 2.1: Model de reprezentare grafică a datelor experimentale şi a dreptei de calibrare calculate prin metoda celor mai mici pătrate.

(iii) Metode bazate pe variaţia controlată a concentraţiei analitului

Aceste metode se pot aplica pentru funcţii de etalonare de tipul (2.1). Cazul cel mai simplu este reprezentat de metoda adaosului unic, prezentată la punctul (1). Această metodă este asemănătoare cu metoda comparaţiei în ceea ce priveşte precizia, întrucât utilizează numai două seturi de date experimentale. Pentru determinări mai precise se recomandă metoda adaosurilor succesive cu aducere la volum constant, prezentată la punctul (2).

(1) Metoda adaosului unic

Se consideră proba necunoscută de concentraţie c_x, din care se preia volumul V_o. Fie y_o semnalul analitic măsurat, caracteristic probei. Se adaugă în probă un volum V_{et} din soluţia etalon cu concentraţia c_{et}, astfel încât concentraţia totală a analitului rezultată în urma adaosului să nu depăşească $1{,}5c_x$. După omogenizarea soluţiei, se măsoară semnalul analitic y_1. Concentraţia finală a analitului după adaos este:

$$c_1 = \frac{c_x V_o + c_{et} V_{et}}{V_o + V_{et}} \tag{2.7}$$

Din expresiile funcţiilor de etalonare $y_o = bc_x$ şi respectiv $y_1 = bc_1$, se calculează concentraţia necunoscută c_x:

$$c_x = \frac{c_{et} V_{et} y_o}{(V_o + V_{et})y_1 - V_o y_o} \tag{2.8}$$

Dacă adaosul de soluţie etalon modifică semnificativ volumul probei, este necesar ca soluţia etalon să reproducă matricea probei analizate. Atunci când există dificultăţi legate de reproducerea matricei, se prepară o soluţie etalon având concentraţia de 20-50 de ori mai mare decât concentraţia probabilă a probei, astfel încât, în urma adaosului de soluţie etalon, să nu se modifice în mod apreciabil compoziţia matricei. Dacă adaosul de soluţie etalon nu modifică volumul iniţial cu mai mult de 1%, relaţia de calcul se simplifică pe baza aproximaţiei $V_o + V_{et} \approx V_o$ şi capătă forma:

$$c_x = \frac{c_{et} V_{et} y_o}{V_o(y_1 - y_o)} \tag{2.9}$$

Pentru a evita erorile datorate modificării volumului soluţiei în urma adaosului, metoda adaosului unic se poate aplica în forma **metodei adaosului cu aducere la volum constant.** Pentru aceasta se prepară două soluţii, după cum urmează:

- *Soluţia 1*: Proba, având volumul V_o, se introduce într-un balon cotat de capacitate V şi se diluează până la cotă cu solvent.

- *Soluţia 2*: într-un alt balon cotat, de aceeaşi capacitate cu cel utilizat la prepararea Soluţiei 1, se introduce volumul V_o de probă. Se adaugă volumul V_{et} de soluţie etalon astfel încât concentraţia rezultată să fie circa $1{,}5c_x$ şi se completează până la semn cu acelaşi solvent.

După omogenizarea soluţiilor se măsoară semnalele analitice y_1, respectiv y_2. Concentraţia probei se calculează astfel:

$$c_x = \frac{c_{et} V_{et} y_1}{V_o (y_2 - y_1)} \tag{2.10}$$

(2) Metoda adaosurilor succesive cu aducere la volum constant

Metoda anterioară se poate extinde prin realizarea mai multor adaosuri de soluţie standard, cu scopul îmbunătăţirii preciziei. În acest scop se utilizează un set de baloane cotate de aceeaşi capacitate (*V*), numerotate 0, 1, 2, ..., N. În fiecare balon cotat se introduce o cotă parte din probă, având volumul V_0 şi concentraţia c_x, şi volume diferite (V_i) din soluţia etalon cu concentraţia c_{et}. Excepţie de la această procedură face balonul cotat marcat i = 0, în care nu se adaugă soluţie etalon. Se completează până la semn cu solvent, se omogenizează, apoi se determină valoarea semnalului analitic pentru fiecare soluţie. Se notează prin $y_0, y_1, y_2, ..., y_N$ semnalele analitice corespunzătoare seriei de probe preparate conform procedurii de mai sus.

Se notează concentraţia analitului în fiecare soluţie prin c_0, c_1,..., respectiv c_N. Concentraţia analitului în soluţia marcată "i", c_i, este determinată de c_x, de volumul şi concentraţia soluţiei etalon şi de volumul final, *V*, conform relaţiei:

$$c_i V = c_x V_0 + c_{et} V_i \tag{2.11}$$

de unde rezultă:

$$c_i = \frac{c_x V_0}{V} + \frac{c_{et} V_i}{V} \tag{2.12}$$

În cazul soluţiei marcate cu indicele "0" volumul adăugat este $V_0 = 0$ iar concentraţia corespunzătoare este:

$$c_0 = \frac{c_x V_0}{V} \tag{2.13}$$

Diferenţa de concentraţie între o soluţie oarecare şi cea fără adaos este:

$$\Delta c_i = c_i - c_0 = \frac{c_{et} V_i}{V} \tag{2.14}$$

Dacă funcţia de etalonare este de tipul $y = bc$, pentru proba marcată "*i*", cu concentraţia c_i, rezultă pe baza relaţiei (2.14) următoarea expresie:

$$y_i = bc_0 + b\Delta c_i \qquad (2.15)$$

Relaţia de mai sus este o funcţie liniară de tipul $y = A + B\Delta c$, panta dreptei fiind $B = b$ iar ordonata la origine $A = bc_0$. Raportul dintre ordonata la origine şi pantă este concentraţia analitului în soluţia marcată "0", c_0. Parametrii dreptei $y = f(\Delta c)$ se pot determina prin metoda grafică sau prin metode numerice (metoda celor mai mici pătrate). În final, pe baza relaţiei (2.13), se calculează concentraţia analitului în probă, astfel:

$$c_x = \frac{A}{B} \cdot \frac{V}{V_o} \qquad (2.16)$$

Spre deosebire de metoda adaosului unic cu aducere la volum constant, această metodă are avantajul unei precizii superioare, deoarece rezultatul final depinde de mai multe măsurători, astfel că erorile se pot compensa reciproc.

Concentraţia c_0 se poate determina şi printr-un calcul grafic, aşa cum se indică în Fig. 2.2. Dacă se reprezintă grafic semnalul analitic *y* în funcţie de mărimea Δc, atunci rezultă o linie dreaptă. Intersecţia acestei drepte cu axa absciselor indică valoarea concentraţiei necunoscute, c_0.

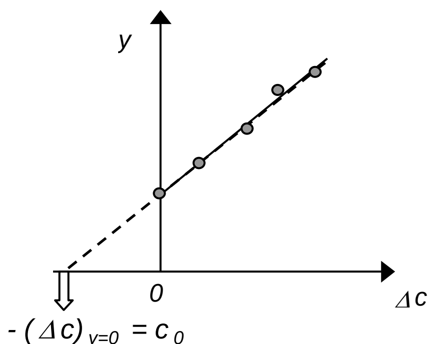


Fig. 2.2: Reprezentarea grafică a datelor experimentale obţinute prin metoda adaosurilor.

2.1.2. Metode indirecte de analiză

Există situaţii în care aplicarea unei metode de analiză nu se poate face în varianta directă, de exemplu datorită imposibilităţii de a prepara soluţii etalon sau a imposibilităţii de a defini un semnal corelat cu concentraţia analitului. În astfel de cazuri se recurge la varianta indirectă, în care metoda instrumentală se utilizează pentru a urmări desfăşurarea unei **reacţii de titrare**.

Se consideră reacţia de titrare în formă generalizată:



$$aA + tT \rightarrow pP \qquad (2.17)$$

în care A este analitul, T este titrantul iar P sunt produşii de reacţie.

Această reacţie trebuie să se desfăşoare rapid şi complet, conform stoechiometriei aşteptate şi fără a fi însoţită de reacţii secundare. Titrantul se adaugă în soluţia analitului în incremente mici cu ajutorul biuretei. După fiecare adaos, soluţia analitului se omogenizează prin agitare după care se măsoară o anumită proprietate (semnalul analitic, y) a analitului sau a altui participant la reacţia de titrare (T, P). Setul de date obţinute sub forma semnal analitic - volum de titrant adăugat se reprezintă grafic, rezultând **curba de titrare**.

Punctul de echivalenţă este acel moment în desfăşurarea reacţiei de titrare când în probă s-a adăugat o cantitate de reactiv echivalentă cu cantitatea de analit din probă. În titrimetria clasică, observarea punctului de echivalenţă se face cu ajutorul unui indicator, care îşi modifică o proprietate fizică la punctul de echivalenţă. Modificarea proprietăţii fizice respective (culoare, fluorescenţă, turbiditate) se observă vizual.

În cazul metodelor instrumentale, condiţiile de lucru se aleg astfel încât curba de titrare să prezinte un punct caracteristic, corespunzător punctului de echivalenţă şi care va indica **volumul de echivalenţă**. **Calculul rezultatului** (cantitatea de analit din probă, m, în grame) se realizează cu ajutorul funcţiei de etalonare cunoscute din volumetria clasică:

$$m = c_T V_e \frac{a}{t} M_A \qquad (2.18)$$

în care c_T este concentraţia reactivului de titrare (în mol/l), M_A este masa molară a analitului, V_e este volumul de echivalenţă (în l) iar a şi t sunt coeficienţii stoechiometrici în reacţia de titrare (2.17).

Se remarcă faptul că valorile semnalului analitic (y) nu intervin în calculul cantităţii de substanţă, m, ceea ce justifică atributul "indirect" conferit acestor procedee.

Semnalul analitic poate fi selectat astfel încât să depindă de concentraţia uneia sau a mai multor specii implicate în reacţia de titrare (analit, titrant sau produşi de reacţie).

Pentru a defini cât mai corect punctul de echivalenţă este necesar să se înregistreze un număr cât mai mare de puncte experimentale, ceea ce face ca metoda să fie destul de laborioasă. Durata analizei se reduce considerabil atunci când se utilizează instrumente automate, numite titratoare automate.

Curbele de titrare înregistrate prin metode instrumentale pot fi liniare sau neliniare. **Curbele de titrare neliniare** sunt caracteristice metodelor în care semnalul este o funcţie neliniară de concentraţie. Un exemplu în acest sens îl

constituie titrarea potenţiometrică, în care corelaţia semnalului analitic (potenţialul de electrod) cu concentraţia analitului este exprimată printr-o funcţie neliniară, anume ecuaţia lui Nernst. Curba de titrare este de tip sigmoidal iar determinarea volumului de echivalenţă se face cu relativă dificultate.

Uneori, pentru a mări exactitatea determinărilor, se efectuează prelucrarea suplimentară a datelor. Un exemplu de prelucrare a curbei de titrare este calculul şi reprezentarea grafică a funcţiilor derivate. În Fig. 2.3 se prezintă un set de date înregistrate la titrarea potenţiometrică de neutralizare a unui acid slab (6-mercaptopurina-9D-riboza) cu o bază tare[1]. Reprezentarea curbei sub forma primei derivate ($\Delta pH/\Delta V$ - V) sau a derivatei secunde ($\Delta^2 pH/\Delta V^2$ - V) (Fig. 2.3) facilitează determinarea volumului de echivalenţă.

Curbele de titrare liniare se obţin atunci când semnalul analitic este o funcţie liniară de concentraţia uneia sau mai multor specii participante la reacţia de titrare.

Considerând reacţia de titrare (2.17), se presupune că semnalul analitic conţine două componente: o componentă variabilă, care este funcţie liniară de concentraţiile speciilor A, T şi P şi o componentă constantă, numită **semnal de fond** (y_f). Semnalul analitic se exprimă astfel:

$$y = k_A c_A + k_T c_T + k_P c_P + y_f \qquad (2.19)$$

în care k_A, k_T, k_P sunt constante caracteristice fiecărui component iar c_A, c_T, c_P sunt concentraţiile speciilor A, T şi P. Pentru simplificarea calculului se va considera că stoechiometria reacţiei (2.17) este $a : t : p = 1:1:1$. Se adoptă următoarele notaţii: c, concentraţia iniţială a analitului (în mol/l); n, concentraţia titrantului (în mol/l); V_a, volumul de titrant adăugat într-un anumit moment al titrării (în ml); V_t, volumul total al probei, considerat constant pe parcursul titrării (în ml).

Forma curbei de titrare $y - V_a$ se poate deduce luând în considerare modul în care variază concentraţiile speciilor A, T şi P pe parcursul titrării. În Tabelul 2.1 sunt prezentate ecuaţiile care exprimă concentraţiile speciilor A, T şi P, precum şi expresiile corespunzătoare funcţiilor $y - V_a$ în diverse momente ale titrării.

Adoptând anumite valori particulare ale parametrilor k_A, k_T, k_P, rezultă curbele de titrare liniare din Fig. 2.4. Punctul de echivalenţă se obţine la intersecţia celor două ramuri liniare ale curbei de titrare, înregistrate înainte şi, respectiv, după punctul de echivalenţă.

[1] Ana Ion, *Teză de doctorat,* Universitatea Politehnica din Bucureşti, 1997.

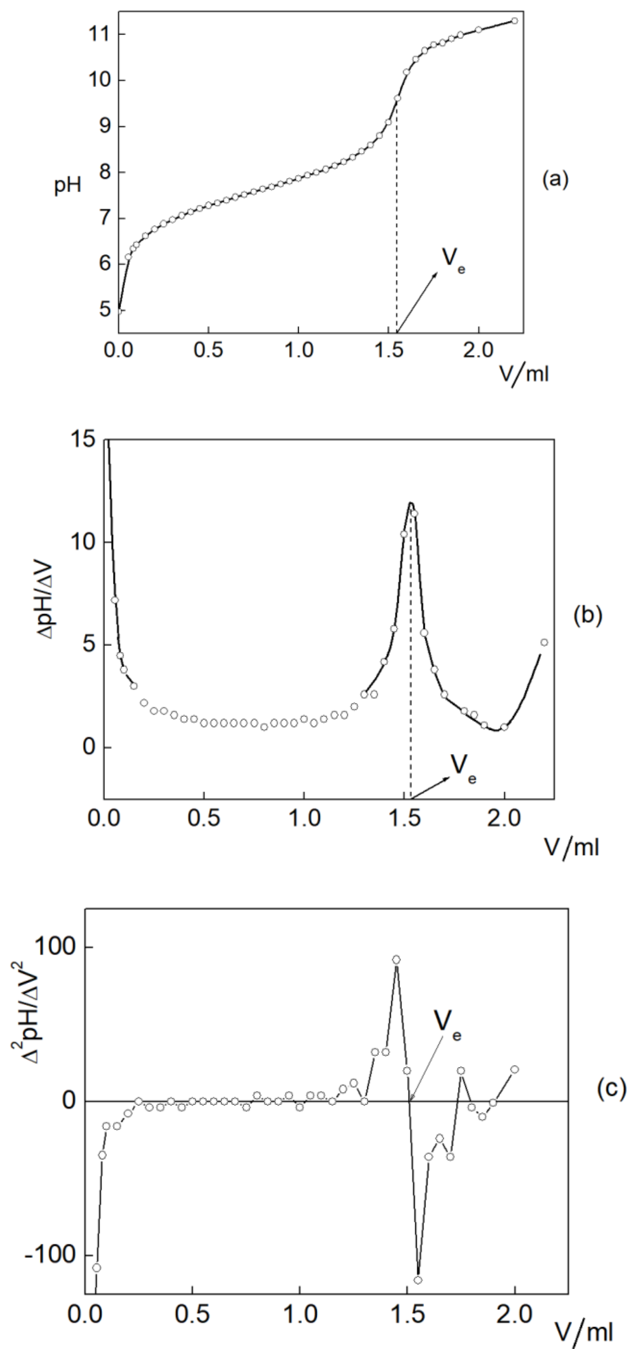


Fig. 2.3: Reprezentarea unei curbe de titrare neliniare (a) şi a formelor prelucrate ale acesteia prin derivare: (b) derivata de ordinul 1; (c) derivata de ordinul al 2-lea.

Tabelul 2.1: Descrierea matematică a curbei de titrare liniare.

Etapa de titrare	c_A	c_T	c_P	Ecuaţia curbei de titrare
Până la echivalenţă ($V_a < V_e$)	$c - \frac{nV_a}{V_t}$	0	$\frac{nV_a}{V_t}$	$k_A c + \frac{nV_a}{V_t}(k_P - k_A) + y_f$
La echivalenţă ($V_a = V_e$)	0	0	$\frac{nV_e}{V_t}$	$k_P \frac{nV_e}{V_t} + y_f$
În exces de reactiv de titrare ($V_a > V_e$)	0	$\frac{n(V_a - V_e)}{V_t}$	$\frac{nV_e}{V_t}$	$k_T \frac{nV_a}{V_t} + \frac{nV_e}{V_t}(k_P - k_T) + y_f$

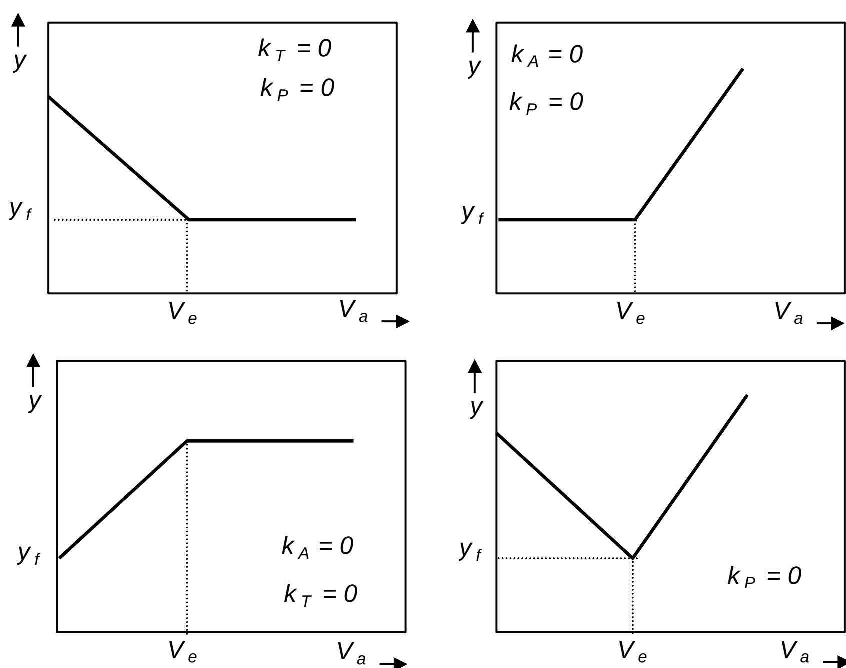


Fig. 2.4: Curbe de titrare liniare în diverse variante.

În calculul efectuat mai sus s-a presupus că volumul total al probei nu se modifică pe parcursul titrării. În realitate însă, prin adaos de reactiv de titrare, volumul probei creşte în mod semnificativ iar efectul acestei creşteri de volum este micşorarea concentraţiilor tuturor speciilor prezente în soluţie. Rezultă că semnalul analitic înregistrat variază nu numai ca urmare a desfăşurării reacţiei de

titrare ci şi datorită diluării soluţiei. Efectul diluării soluţiei asupra semnalului analitic se poate înlătura prin efectuarea **corecţiei de volum**.

Pentru a ilustra acest tip de corecţie, se va considera cazul simplificat în care semnalul analitic depinde de concentraţia unei singure specii din soluţie (de exemplu specia A) iar semnalul de fond este nul.

Fie y semnalul analitic înregistrat atunci când în probă s-a adăugat volumul V_a de titrant ($V_a < V_e$) şi fie V_o volumul iniţial al probei. Dacă c_A este concentraţia curentă a analitului, atunci semnalul analitic măsurat este definit prin funcţia:

$$y = k_A c_A$$

În cazul în care adaosul de reactiv de titrare nu ar produce diluarea soluţiei, concentraţia speciei A ar fi:

$$c_A' = c_A \frac{V_o + V_a}{V_o} \tag{2.20}$$

Ca urmare, în absenţa diluţiei s-ar fi înregistrat semnalul analitic cu mărimea:

$$y_c = y \frac{V_o + V_a}{V_o} \tag{2.21}$$

Relaţia (2.21) se poate aplica pentru corectarea semnalului afectat de diluarea probei. Dacă $V_a << V_o$ corecţia nu mai este necesară.

2.2. Performanţele metodelor analitice

Chimia analitică pune la dispoziţie o largă varietate de metode de analiză, ceea ce oferă posibilitatea de a selecta metoda cea mai potrivită scopului propus. Selectarea metodei optime de analiză se face după definirea atentă a problemei analitice pe baza criteriilor următoare: exactitatea şi precizia analizei, cantitatea de probă disponibilă, domeniul de concentraţie în care se încadrează proba, posibile interferenţe, proprietăţile fizice şi chimice ale matricei şi numărul de probe care trebuie analizate.

Performanţele metodelor de analiză se exprimă cu ajutorul mărimilor numerice care exprimă precizia, exactitatea, sensibilitatea, limita de detecţie, domeniul de liniaritate al funcţiei de etalonare şi selectivitatea. Cunoaşterea acestor mărimi este utilă pentru a decide dacă o metodă analitică este sau nu adecvată pentru rezolvarea unei probleme analitice. Decizia finală în alegerea unei metode de analiză se ia după ce se consideră şi alte caracteristici ale metodei, cum ar fi durata analizei, uşurinţa în execuţie, gradul de calificare solicitat personalului, costul echipamentului şi costul per analiză.

2.2.1. Precizia şi exactitatea determinărilor analitice

Orice metodă de analiză cantitativă presupune o serie de operaţii fizice sau chimice, care preced operaţia de măsurare a semnalului analitic. Fiecare etapă în analiza chimică poate fi însă însoţită de erori, a căror natură trebuie cunoscută pentru a fi posibilă evaluarea efectului lor asupra rezultatului.

Erorile se exprimă prin diferenţa dintre valoarea reală (μ) şi valoarea măsurată (m). Compararea rezultatului experimental cu valoarea reală se face prin intermediul **erorii absolute** (E_a) sau a **erorii relative** (E_r), definite astfel:

$$E_a = m - \mu \tag{2.22}$$

$$E_r(\%) = \frac{m - \mu}{\mu}100 \tag{2.23}$$

Erorile pot fi pozitive sau negative. În funcţie de natura surselor de erori, aceste erori pot fi sistematice sau întâmplătoare.

Exactitatea (acurateţea) unei metode de analiză exprimă gradul de concordanţă dintre valoarea reală şi valoarea măsurată.

Precizia unei metode de analiză exprimă gradul de reproductibilitate a datelor experimentale.

Erorile sistematice sunt acele erori care se produc întotdeauna într-un singur sens şi care, odată identificate, pot fi eliminate (de exemplu o defecţiune a instrumentului de măsură, utilizarea unor soluţii incorect etalonate, utilizarea reactivilor de puritate necorespunzătoare, citiri eronate ale indicaţiei instrumentului, aplicarea unei metode de analiză necorespunzătoare). Erorile sistematice afectează **exactitatea** determinărilor.

Depistarea şi corectarea erorilor datorate instrumentului se face prin calibrarea periodică a aparaturii. Pentru a evidenţia erorile datorate metodei de analiză se recurge la analiza unor **probe de referinţă standard** (probe în care concentraţia analitului este exact cunoscută). Corectitudinea unei metode de analiză se poate verifica prin utilizarea unei alte metode, care trebuie să fie cât mai diferită de cea iniţială. Prezenţa unor impurităţi perturbatoare provenite din reactivi sau solvenţi, se evidenţiază prin analiza unei **probe martor** (probă care nu conţine analitul, dar care are aceeaşi matrice ca şi probele propriu-zise).

Eroarea absolută şi eroarea relativă reflectă exactitatea determinării. Automatizarea sistemelor de lucru, achiziţia computerizată a datelor şi controlul computerizat al instrumentelor determină reducerea sau eliminarea unor erori sistematice în analiză.

Erorile întâmplătoare (aleatoare) se produc în ambele sensuri şi se pot pune în evidenţă prin efectuarea unui set de înregistrări pe probe identice şi în condiţii de lucru identice. Acest tip de eroare se reflectă în **precizia** metodei, deci în gradul de reproductibilitate a datelor experimentale. Calculul erorilor întâmplătoare se poate efectua prin tratarea statistică a datelor.

Fig. 2.5 prezintă schematic diferenţele conceptuale dintre noţiunea de exactitate şi cea de precizie a unei metode de analiză.

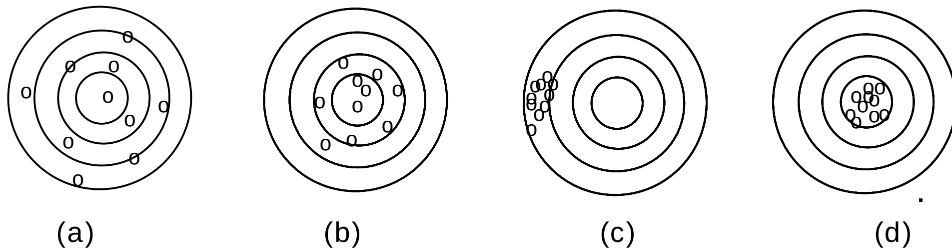


Fig. 2.5: Reprezentarea schematică a noţiunilor de exactitate şi precizie. Determinările sunt: (a) neexacte şi neprecise; (b) exacte, neprecise; (c) neexacte, precise; (d) exacte, precise. Punctele reprezintă valori experimentale individuale.

Problema erorilor aleatoare se va trata considerând un experiment în care s-a efectuat analiza a *N* probe identice (replici) în condiţii experimentale identice, obţinându-se *N* rezultate. Pentru o probă oarecare "i" a rezultat mărimea x_i ($1 \leq i \leq N$), care reflectă rezultatul analizei (de exemplu concentraţia). În absenţa oricăror erori, ar trebui ca cele *N* rezultate obţinute să fie identice şi egale cu valoarea reală a mărimii respective. În realitate, valorile vor fi diferite între ele deoarece sunt afectate în mod aleator de erori. În statistica matematică se demonstrează că cea mai bună estimare a valorii măsurate este reprezentată de media aritmetică a rezultatelor individuale:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N} \qquad (2.24)$$

În general, distribuţia rezultatelor unei serii de măsurători pe probe identice, obţinută prin reprezentarea frecvenţei, *f*, de înregistrare a unei valori a mărimii *x*, în funcţie de *x*, este de tip gaussian (distribuţie normală) (Fig. 2.6).

Distribuţia de tipul Gauss prezintă următoarele caracteristici:

- Valoarea mediei aritmetice ($\bar{x}$) a unui set de date înregistrate în condiţii identice este valoarea înregistrată cu frecvenţă maximă.
- Rezultatele sunt distribuite simetric în jurul valorii medii.
- Valorile apropiate de valoarea medie sunt mult mai frecvente decât celelalte.

În absenţa erorilor sistematice, valoarea medie a unui set de date se apropie foarte mult de valoarea reală (μ) cu condiţia ca numărul de replici să fie suficient de mare (20 - 30). În aceste condiţii se poate scrie:

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N} \qquad (2.25)$$

în care N este numărul probelor identice analizate. În acest caz eroarea accidentală înregistrată pentru un număr mic de măsurători, a căror medie aritmetică este $\bar{x}$, va fi:

$$E_a = \mu - \bar{x} \tag{2.26}$$

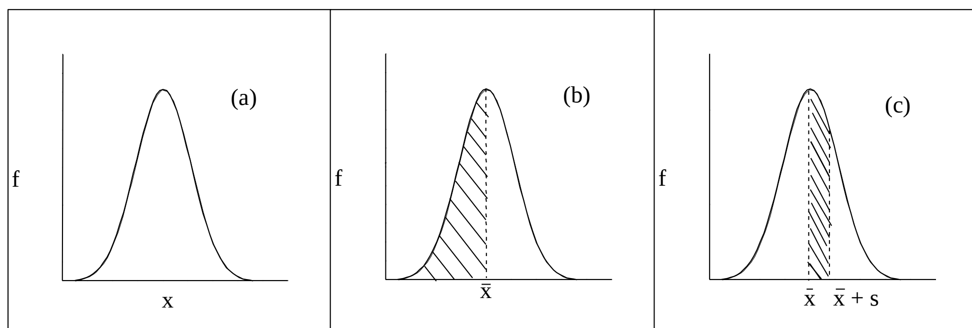


Fig. 2.6: (a) Curba de distribuţie normală a unui set de rezultate experimentale. (b) Curbă de distribuţie normală. Raportul dintre aria suprafeţei haşurate şi aria totală a suprafeţei închise de curba Gauss exprimă probabilitatea (P) ca o valoare înregistrată să fie mai mică sau egală cu $\bar{x}$. (c) Curbă de distribuţie normală. Raportul dintre aria suprafeţei haşurate şi aria totală a suprafeţei închise de curba Gauss exprimă probabilitatea (P) ca o valoare înregistrată să fie cuprinsă între $\bar{x}$ şi $\bar{x} \pm s$.

Precizia unei metode de analiză se exprimă prin următoarele mărimi: abaterea standard absolută sau abaterea standard relativă, deviaţia standard a mediei, varianţa şi coeficientul de varianţă.

Abaterea standard absolută exprimă dispersia valorilor individuale în jurul valorii medii. Diferenţa dintre o valoare individuală (x_i) şi media aritmetică ($\bar{x}$) poartă numele de **abatere (deviaţie) de la medie**. Abaterea standard absolută se calculează cu ajutorul expresiei:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - \bar{x}\right)^2}{N-1}} \tag{2.27}$$

unde N reprezintă numărul de valori ale seriei.

Abaterea standard relativă (*RSD*) se defineşte astfel:

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \tag{2.28}$$

Deviaţia standard a mediei se calculează pe baza expresiei:

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}} \qquad (2.29)$$

Coeficientul de varianţă este deviaţia standard relativă în formă procentuală (*RSD%*).

Varianţa se defineşte ca pătratul deviaţiei standard.

Reprezentările grafice din Fig. 2.6 (b) şi (c) sugerează faptul că probabilitatea (*P*) de a înregistra valori experimentale cuprinse între limitele bine definite ale unui interval este dată de raportul dintre aria delimitată de curba Gauss până la limitele intervalului (suprafaţa haşurată) şi aria suprafeţei totale, închise de curba Gauss. Dacă *s* este abaterea standard absolută, se calculează că probabilitatea de a înregistra o valoare în intervalul $\bar{x} \pm s$ este 0,683 (68,3%). În intervalul $\bar{x} \pm 2s$ se situează 95,5% din valori (*P* = 0,955) iar în intervalul $\bar{x} \pm 3s$ se situează 99,7% din valori (*P* = 0,997).

Intervalul de încredere este intervalul în care se situează cu o anumită probabilitate, *P*, valorile obţinute. Limitele intervalului de încredere pentru o măsurătoare unică sunt $x \pm zs$, iar pentru o anumită valoare medie sunt $\bar{x} \pm zs/\sqrt{N}$. Valorile coeficientului *z* sunt tabelate pentru diverse valori ale lui *P* (Tabelul 2.2).

Tabelul 2.2: Valoarea probabilităţii *P*(%) pentru diferite valori ale coeficientului *z*.

z	0,67	1,00	1,29	1,64	1,96	2,00	2,58	3,00	3,29
P(%)	50	68	80	90	95	96	99	99,7	99,9

Pentru a se obţine un rezultat corect, metoda de analiză trebuie să fie atât precisă cât şi exactă. Dacă precizia este redusă, efectul erorilor se poate atenua prin calculul mediei valorilor rezultate dintr-un număr mare de măsurători repetate.

Abaterea standard permite aprecierea numărului de cifre semnificative ale rezultatului măsurătorilor. Astfel, se admite că ultima cifră semnificativă trebuie să aibă acelaşi ordin de mărime ca abaterea standard.

2.2.2. Sensibilitatea metodei analitice

Sensibilitatea (*S*) unui instrument sau a unei metode de analiză este dată de variaţia de semnal analitic înregistrată atunci când concentraţia analitului (sau o mărime derivată de la aceasta) variază cu o unitate. Sensibilitatea se defineşte prin relaţia:

$$S = \frac{\Delta y}{\Delta x} \qquad (2.30)$$

în care Δy este variaţia de semnal analitic înregistrată atunci când variabila independentă, x, se modifică cu Δx unităţi. Dacă funcţia de etalonare este de tip liniar (ecuaţia (2.4)), sensibilitatea este o constantă, anume panta dreptei de etalonare:

$$S = b \qquad (2.31)$$

Sensibilitatea depinde şi de precizia măsurătorilor, motiv pentru care s-a propus o altă formă de exprimare a sensibilităţii, numită **sensibilitatea analitică:**

$$\gamma = \frac{1}{s} \cdot \frac{\Delta y}{\Delta c} \qquad (2.32)$$

unde s este abaterea standard absolută. Sensibilitatea analitică poate depinde indirect de concentraţie atunci când s este dependent de concentraţia analitului.

2.2.3. Limita de detecţie

Limita de detecţie se defineşte în termeni calitativi ca fiind concentraţia sau cantitatea minimă de analit care poate fi determinată printr-o anumită metodă.

Semnalul înregistrat de instrument pentru o probă care nu conţine analitul, dar are matricea identică cu cea a probei de analizat poartă numele de **zgomot de fond** sau **semnal de fond**. Dacă y_f este semnalul de fond mediu, obţinut ca media aritmetică a unui număr mare de înregistrări (20 - 30), limita de detecţie reprezintă valoarea minimă a concentraţiei analitului pentru care semnalul analitic corespunzător (y_m) este mai mare decât y_f. Pentru calculul mărimii y_m se utilizează formula:

$$y_m = y_f + ks_f \qquad (2.33)$$

unde s_f este abaterea standard a semnalului de fond iar k este un coeficient de multiplicare.

2.2.4. Selectivitatea metodei analitice

Selectivitatea reprezintă capacitatea unei metode sau a unui instrument de a genera un semnal analitic dependent numai de concentraţia analitului şi independent de concentraţiile celorlalţi constituenţi ai probei. Constituenţii din probă care influenţează determinarea analitului poartă numele de **interferenţi**.

Coeficientul de selectivitate al unei metode de determinare a speciei A în prezenţa interferentului B se exprimă astfel:

$$k_{B,A} = b_B / b_A \qquad (2.34)$$

în care b_B şi b_A sunt pantele dreptelor de calibrare înregistrate independent pentru componentul B, respectiv A. Coeficientul de selectivitate astfel definit exprimă gradul de interferenţă a compusului B în determinarea compusului A.

Cunoaşterea coeficientului de selectivitate poate fi utilă pentru corectarea semnalului înregistrat, prin eliminarea componentei semnalului datorate interferentului. Îmbunătăţirea selectivităţii unei metode analitice se poate realiza prin optimizarea parametrilor operaţionali care controlează procesul analitic, prin îndepărtarea interferenţilor din probă sau prin prelucrarea matematică a semnalului înregistrat (procedee de deconvoluţie).

2.2.5. Domeniul de liniaritate al unei metode analitice

Corelaţia semnal analitic - concentraţie, stabilită pe baza rezultatelor experimentale, are deseori forma grafică prezentată în Fig. 2.7. Domeniul de liniaritate al unei metode analitice este cuprins între concentraţia minimă a analitului pentru care se mai poate efectua determinarea sa cantitativă (**limita determinării cantitative** - LDC) şi concentraţia maximă până la care graficul de etalonare are formă liniară (**limita de liniaritate** - LL). Limita determinării cantitative se defineşte ca fiind valoarea concentraţiei analitului pentru care semnalul analitic este de 10 ori mai mare decât abaterea standard a semnalului de fond (s_f). Este util ca metodele analitice să aibă un domeniu de aplicabilitate care acoperă cel puţin două ordine de mărime a concentraţiei.

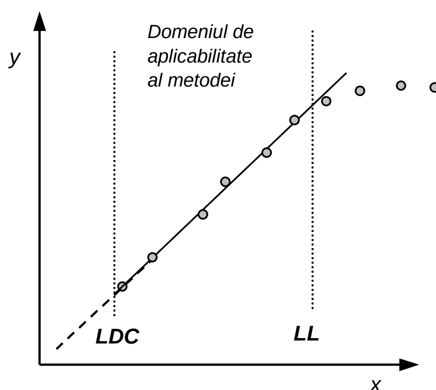


Fig. 2.7: Definirea domeniului de concentraţie util pentru determinări analitice. LDC este limita determinărilor cantitative iar LL este limita de liniaritate.

CAPITOLUL 3

NOŢIUNI GENERALE DE ELECTROCHIMIE ANALITICĂ

Electrochimia este ramura chimiei care studiază efectele curentului electric asupra soluţiilor de electroliţi. Principalele procese care se desfăşoară în aceste condiţii sunt deplasarea ionilor sub influenţa câmpului electric şi transferul de electroni între electrozi şi molecule sau ioni din soluţie. Procesele din a doua categorie sunt reacţii de oxidare sau reducere şi au drept consecinţă modificarea stării de oxidare a reactanţilor.

Procesele electrochimice depind în mare măsură de natura şi concentraţia speciilor ionice sau moleculare din soluţie. De aceea, valorile unor parametri electrici corelaţi cu procesele electrochimice pot servi pentru scopuri analitice.

Principalele mărimi electrice asociate proceselor electrochimice sunt: rezistenţa electrică a soluţiei, cantitatea de electricitate produsă sau consumată, intensitatea curentului electrolitic, tensiunea electromotoare a celulei electrochimice şi potenţialul de electrod.

3.1. Reacţii de oxido - reducere

În această secţiune se va face o scurtă prezentare a reacţiilor de oxido-reducere, utilă pentru a înţelege natura şi modul de desfăşurare a proceselor electrochimice.

Reacţia de oxido-reducere este o reacţie chimică constând în transferul de electroni între reactanţi. Ca urmare, starea de oxidare a substanţelor participante se modifică. Substanţele cu afinitate pentru electroni poartă numele de agenţi oxidanţi sau **oxidanţi.** Substanţele care cedează cu uşurinţă electroni unei alte specii poartă numele de agenţi reducători sau **reducători**. De exemplu, reacţia de mai jos:



$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Ce^{3+} \qquad (3.1)$$

este o reacţie de oxido-reducere (**reacţie redox**), în care Fe^{2+} este reducătorul iar Ce^{4+} este oxidantul.

Pentru a evidenţia transferul electronilor între reducător şi oxidant, o reacţie redox poate fi privită, în mod formal, ca suma a două semireacţii: o semireacţie de oxidare şi o semireacţie de reducere. Pentru reacţia de mai sus, aceste semireacţii sunt:


- Reducerea Ce^{4+}: $Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+}$


- Oxidarea Fe^{2+}: $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e^-$

Cuplul de substanţe participante la o semireacţie de oxido-reducere formează un **cuplu redox**. În exemplele de mai sus se pot distinge cuplurile Fe^{3+}/Fe^{2+} şi Ce^{4+}/Ce^{3+}.

În concluzie, o reacţie de oxido-reducere se desfăşoară cu participarea a două cupluri redox, Ox_1/Red_1 şi Ox_2/Red_2, şi poate fi formulată, în general, în felul următor:


$$Red_1 + Ox_2 \rightleftarrows Ox_1 + Red_2 \qquad (3.2)$$

Această reacţie reprezintă, în mod formal, rezultatul însumării efectelor a două semireacţii:


$Red_1 \rightleftarrows Ox_1 + n\, e^-$ şi


$Ox_2 + n\, e^- \rightleftarrows Red_2$

3.2. Celule electrochimice

a) Structura celulei electrochimice

Aşa cum s-a arătat mai sus, reacţiile redox se desfăşoară prin schimb direct de electroni între molecule sau ioni prezenţi în soluţie, fără a se putea separa în mod efectiv semireacţiile corespunzătoare.

Dimpotrivă, **reacţiile electrochimice** sunt, de fapt, semireacţii care implică participarea electronilor liberi. Donorul (sau acceptorul) de electroni este în acest caz un conductor metalic aflat în contact cu soluţia şi denumit **electrod**. Ansamblul electrod-soluţie formează o **semicelulă**. O semicelulă nu poate funcţiona în mod independent ci numai în cadrul unui ansamblu format din două semicelule, care constituie o **celulă electrochimică**.

Funcţionarea celulei presupune transferul de electroni de la o semicelulă către cealaltă, proces care se realizează prin intermediul unui conductor metalic. Pe de altă parte, circulaţia curentului electric în interiorul soluţiei se realizează prin deplasarea ionilor sub influenţa câmpului electric. Semireacţiile (denumite şi **reacţii de electrod**) asigură tranziţia de la conducţia electronică (în conductorii metalici) la conducţia de tip ionic (în soluţia electrolitică). Reacţia de oxidare se numeşte, în acest context, **reacţie anodică**, pe când reacţia de reducere poartă numele de **reacţie catodică.** Semicelulele respective sunt denumite cu aceiaşi termeni.

Reacţia rezultată prin însumarea celor două reacţii de electrod reprezintă **reacţia celulei electrochimice.** Forma acesteia este identică cu cea a unei reacţii redox de tipul reacţiei (3.2), dar se deosebeşte de aceasta prin faptul că transferul

de electroni între reactanţi se realizează indirect, prin intermediul unui conductor metalic.

Dacă reacţia celulei se produce spontan, fără aport de energie electrică din circuitul exterior, celula respectivă se numeşte **celulă galvanică** (sau voltaică). O astfel de celulă cuprinde cei doi electrozi imersaţi în soluţiile proprii de electrolit, puntea electrolitică şi un conductor metalic extern care conectează electrozii. Pentru a măsura tensiunea produsă, în circuitul exterior se introduce un instrument de măsură (milivoltmetru). Celula galvanică constituie o sursă de energie electrică şi cel mai cunoscut exemplu de acest fel este reprezentat de sursele electrochimice de energie (denumite uzual baterii electrice), utilizate pentru alimentarea aparaturii electronice portabile.

b) Tipuri de celule electrochimice

Un exemplu clasic de **celulă galvanică** este celula Daniell, una dintre primele celule galvanice realizată practic. Funcţionarea celulei Daniell este descrisă prin reacţia electrochimică de mai jos:



$$Cu^{2+} + Zn_{(s)} \rightleftarrows Zn^{+2} + Cu_{(s)} \qquad (3.3)$$

Celula Daniell este prezentată în Fig. 3.1. Se observă distinct cele două semicelule componente şi semireacţiile corespunzătoare. Contactul electric între semicelule se realizează prin intermediul unei **punţi electrolitice.** Aceasta poate fi formată, de exemplu, dintr-o soluţie de clorură de potasiu plasată într-un tub de sticlă închis la capete cu un material poros pentru a se împiedica scurgerea soluţiei din interiorul tubului, permiţându-se totuşi contactul cu soluţiile din compartimentul fiecărei semicelule.

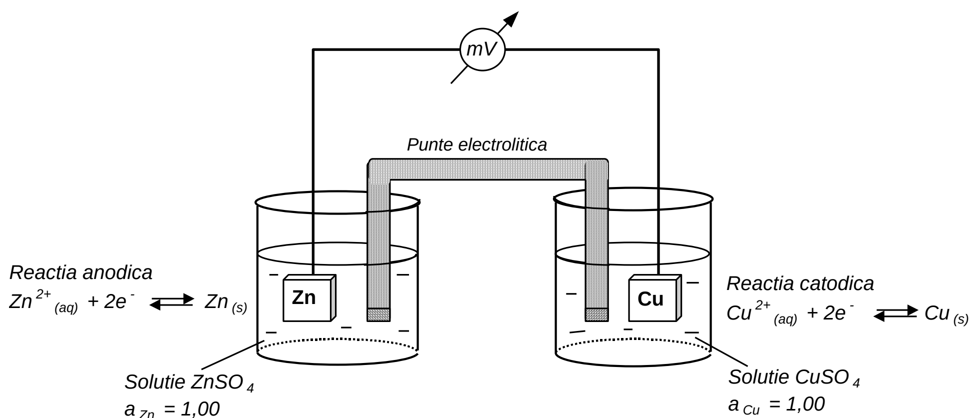
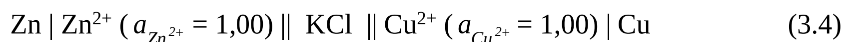


Fig. 3.1: Principiul constructiv al unei celule galvanice, care funcţionează pe baza reacţiei (3.3). Simbolul *a* reprezintă activitatea termodinamică.

Reprezentarea schematică a celulei electrochimice din Fig. 3.1, funcţionând ca celulă galvanică pe baza reacţiei (3.3), este următoarea:



$$Zn \mid Zn^{2+} \; (a_{Zn^{2+}} = 1{,}00) \parallel \; KCl \; \parallel Cu^{2+} \; (a_{Cu^{2+}} = 1{,}00) \mid Cu \qquad (3.4)$$

Convenţional, într-o astfel de reprezentare, procesul anodic se figurează la stânga iar cel catodic la dreapta. Semnul "|" (bară verticală simplă) marchează existenţa unei interfeţe între două faze distincte. Pentru a marca suprafaţa de contact între două soluţii cu compoziţii diferite se foloseşte bara verticală dublă, ||.

Din punct de vedere analitic, cantitatea de energie produsă de celula galvanică este puţin importantă. Ceea ce este cu adevărat important este ca tensiunea celulei să depindă într-un mod bine determinat de compoziţia chimică a electrolitului, astfel încât să fie posibilă determinarea concentraţiei pentru compuşii care participă la reacţia celulei.

Spre deosebire de celula galvanică, o **celulă electrolitică** funcţionează numai prin consum de energie provenită de la o sursă. De exemplu, pentru ca celula din Fig. 3.1 să funcţioneze ca celulă electrolitică, conform ecuaţiei:

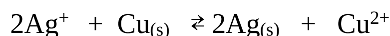


$$Zn^{+2} + Cu_{(s)} \rightleftarrows Zn_{(s)} + Cu^{2+} \qquad (3.5)$$

este necesară aplicarea unei tensiuni externe egală cel puţin cu 1,100 V.

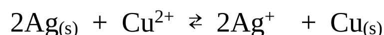
O celulă electrochimică este **reversibilă** dacă prin inversarea polarităţii electrozilor se favorizează desfăşurarea reacţiei electrochimice în sens invers. Dimpotrivă, în cazul unei celule **ireversibile**, prin modificarea polarităţii electrozilor se produce o reacţie diferită de inversa reacţiei iniţiale.

Un exemplu de celulă reversibilă este cea corespunzătoare reacţiei:



$$2Ag^{+} + Cu_{(s)} \rightleftarrows 2Ag_{(s)} + Cu^{2+}$$

O celulă galvanică care funcţionează pe baza acestei reacţii are o tensiune de aproximativ 0,46 V. Această celulă este reversibilă deoarece dacă în circuitul exterior se introduce o sursă de tensiune iar polaritatea electrozilor se inversează, celula va funcţiona ca celulă electrolitică, conform reacţiei:



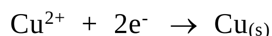
$$2Ag_{(s)} + Cu^{2+} \rightleftarrows 2Ag^{+} + Cu_{(s)}$$

c) Exemple de reacţii de electrod

Electrodul la care se desfăşoară reacţia de reducere poartă numele de **catod**, iar electrodul la care are loc reacţia de oxidare poartă numele de **anod**. Câteva exemple de reacţii anodice şi catodice sunt prezentate în continuare.

1) Reacţii catodice

- reducerea unui cation metalic cu formare de metal în stare solidă:



$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu_{(s)}$$



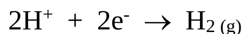
$$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag_{(s)}$$

- reducerea unui ion metalic la o stare de valenţă inferioară:



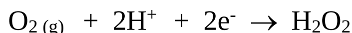
$$Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$$

- reacţii cu formarea unui produs gazos:

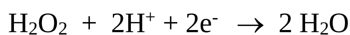


$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_{2\,(g)}$$

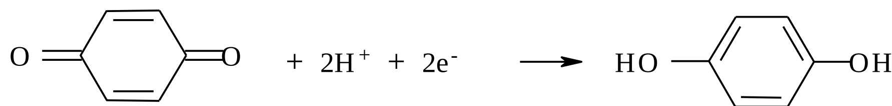
- reducerea unor compuşi neionici, anorganici sau organici:



$$O_{2\,(g)} + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2O_2$$



$$H_2O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow 2\,H_2O$$



2) Reacţii anodice

- oxidarea unui metal cu formare de ioni în soluţie:



$$Cu_{(s)} \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$$



$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{+2} + 2e^{-}$$

- oxidarea unui ion metalic la o stare de valenţă superioară:



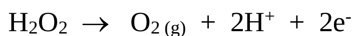
$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$$

- oxidarea unui anion cu formarea unui produs gazos:

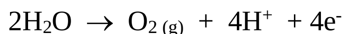


$$2Cl^{-} \rightarrow Cl_{2\,(g)} + 2e^{-}$$

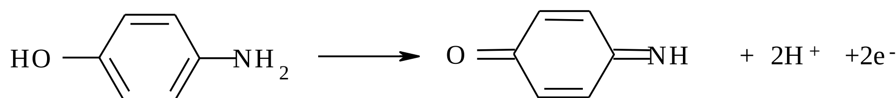
- oxidarea unor compuşi neionici:



$$H_2O_2 \rightarrow O_{2\,(g)} + 2H^{+} + 2e^{-}$$



$$2H_2O \rightarrow O_{2\,(g)} + 4H^{+} + 4e^{-}$$



În scrierea unei reacţii electrochimice este utilă deseori precizarea stării fizice a speciilor implicate, folosind simboluri adecvate, după cum urmează: solidă (s), lichidă (l), gazoasă (g), soluţie apoasă (aq) sau soluţie saturată (sat).

d) Procese de transfer de masă în celula electrochimică

Reacţiile electrochimice se produc la suprafaţa de contact dintre electrozii metalici şi soluţie. De aceea, desfăşurarea acestor reacţii necesită deplasarea prealabilă a reactanţilor din volumul soluţiei către interfaţă. Pe de altă parte, produşii solubili ai reacţiilor electrochimice tind să se îndepărteze din zona de reacţie, deplasându-se spre volumul soluţiei. Astfel de procese fizice, care constau în deplasarea de particule moleculare sau porţiuni macroscopice de fluid, poartă denumirea de **procese de transfer de masă**.

Transferul de masă în celula electrochimică se poate realiza prin următoarele mecanisme: difuziune, migrare şi convecţie.

Difuziunea reprezintă deplasarea spontană a unor molecule, ioni sau atomi, ca urmare a existenţei unei diferenţe de concentraţie între zone diferite ale soluţiei. Deplasarea se produce în toate sensurile, datorită agitaţiei termice. Totuşi, diferenţa de concentraţie face ca efectul total să fie o deplasare din zona cu concentraţie mai mare către zonele cu concentraţie mai mică. Acest proces tinde să elimine diferenţele de concentraţie şi să producă omogenizarea sistemului. În cazul celulei electrochimice, se produce difuziunea reactanţilor spre suprafaţa electrodului, unde concentraţia lor este mai mică decât în restul soluţiei. Produşii de reacţie rezultaţi la suprafaţa electrodului se deplasează prin difuziune în sens opus, spre volumul soluţiei, unde concentraţia lor este mai mică sau chiar nulă.

Migrarea este procesul de deplasare a ionilor sub acţiunea unui câmp electric. Trebuie reţinut faptul că acest mecanism se aplică exclusiv particulelor purtătoare de sarcină electrică.

Convecţia constă în deplasarea unor volume macroscopice de substanţă. Convecţia poate fi naturală, atunci când se datorează diferenţelor de densitate sau de temperatură, sau poate fi artificială (forţată) atunci când, în scopul omogenizării soluţiei, se recurge la agitarea mecanică a soluţiei.

După cum se observă, procesele de transport pot fi deosebit de complexe. În practică, se pot selecţiona condiţiile experimentale astfel încât să prevaleze unul dintre mecanisme, celelalte putând fi neglijate.

3.3. Tensiunea electromotoare a celulei galvanice

Tensiunea electromotoare (T.E.M.) a unei celule galvanice reprezintă diferenţa dintre potenţialul catodului (ε_c) şi potenţialul anodului (ε_a):

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_c - \varepsilon_a \qquad (3.6)$$

Potenţialul unui electrod este asociat cu semireacţia care se desfăşoară la acel electrod. De exemplu, în cazul celulei Daniell, potenţialul anodului este determinat de semireacţia:



$Zn_{(s)} \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e^-$

Datorită acestei reacţii, electrodul de zinc va căpăta un excedent de electroni, care îi conferă o sarcină electrică negativă.

În acelaşi timp, semireacţia catodică:



$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu_{(s)}$

face ca electrodul de cupru să piardă o parte din electronii liberi, aceştia fiind transferaţi ionilor de cupru. Astfel, electrodul de cupru va căpăta o sarcină electrică pozitivă.

Măsurarea directă a cantităţii de electricitate acumulate de un electrod nu este realizabilă cu mijloace uzuale. De aceea, se exprimă sarcina electrică a electrodului în mod indirect prin mărimea numită **potenţial electric**. Aceasta se

defineşte în teoria electricităţii astfel: potenţialul electric într-un punct reprezintă cantitatea de energie necesară pentru a deplasa o cantitate de electricitate egală cu +1 unităţi, de la infinit până în acel punct. Datorită atracţiei (sau respingerii) electrostatice între sarcina electrică din punctul considerat şi sarcina unitară deplasată, cantitatea de energie implicată este direct proporţională cu cantitatea de electricitate din acel punct. În Sistemul Internaţional de Unităţi, cantitatea de electricitate deplasată este de 1 C (Coulomb) iar unitatea de potenţial electric, în aceste condiţii, este voltul (V).

Este evident că măsurarea valorii absolute a potenţialului electric este imposibilă. Se poate însă măsura cu uşurinţă diferenţa de potenţial electric între două puncte; această diferenţă se numeşte **tensiune electrică**.

Din punct de vedere fizic, tensiunea electromotoare a celulei electrochimice este o mărime conformă cu această definiţie generală a tensiunii electrice. Ceea ce este specific în acest caz este faptul că tensiunea electromotoare se generează prin reacţii electrochimice. Tensiunea electromotoare se obţine ca diferenţă între potenţialele electrice ale celor doi electrozi.

3.3.1. Ecuaţia lui Nernst

Tensiunea celulei galvanice poate fi utilă pentru determinări analitice dacă se cunoaşte corelaţia dintre mărimea ei şi compoziţia chimică a soluţiei. În acest scop se recurge la relaţia dintre potenţialul de electrod şi concentraţiile speciilor chimice care participă la reacţia de electrod. Această relaţie a fost dedusă de Nernst, considerând o semireacţie în condiţii de echilibru chimic, formulată astfel:



$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} + n\,e^- \rightleftarrows c\,\mathrm{C} + d\,\mathrm{D} \qquad (3.7)$$

Conform ecuaţiei lui Nernst, potenţialul de electrod corespunzător este:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{nF} ln \frac{(a_A)^a (a_B)^b}{(a_C)^c (a_D)^d} \qquad (3.8)$$

în care a_A, a_B, a_C şi a_D reprezintă activităţile termodinamice ale speciilor A, B, C şi respectiv D; F este constanta Faraday (F = 96.487 A·s/mol electroni); R este constanta gazului ideal (R = 8,314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$); T este temperatura în Kelvin; n este coeficientul stoechiometric al electronului în reacţia (3.7) iar ε^o este potenţialul redox standard al semicelulei care funcţionează pe baza reacţiei (3.7).

Potenţialul redox standard (ε^o) este o mărime caracteristică pentru fiecare cuplu redox. Acest potenţial se defineşte în condiţiile în care activitatea fiecărui participant la reacţie este unitară.

Ecuaţia lui Nernst conţine activităţile termodinamice ale substanţelor participante la semireacţie. În analiza chimică interesează, îndeosebi,

concentraţiile analitice. De aceea, este util să se transforme ecuaţia lui Nernst astfel încât să se exprime potenţialul de electrod în funcţie de concentraţii.

Activitatea unei specii chimice, A, într-o soluţie, este dată de relaţia $a_A = f_A \cdot [A]$, unde f_A este coeficientul de activitate ($f_A < 1$) iar $[A]$ este concentraţia (în mol/l). În modul de exprimare a activităţii substanţelor implicate în reacţia redox, se va ţine seama de următoarele convenţii. Activitatea lichidelor pure, a solidelor pure sau a solventului însuşi, este 1. Dacă substanţa respectivă este un gaz, în locul activităţii se utilizează presiunea parţială a gazului respectiv, p_A, exprimată în atmosfere.

Calculul coeficientului de activitate pentru specia A, având sarcina ionică z_A, se realizează pe baza relaţiei Debye-Hückel, care la 25 °C are următoarea formă:

$$-log\ f_A = \frac{0{,}507 z_A^2 I^{1/2}}{1 + 0{,}328 \alpha_A I^{1/2}} \tag{3.9}$$

în care α_A este diametrul ionului hidratat (exprimat în Å). O mare parte a ionilor au diametrul în jurul valorii de 3Å, ceea ce permite transformarea relaţiei (3.9) în forma aproximativă:

$$-log\ f_A = \frac{0{,}507 z_A^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} \tag{3.10}$$

I este tăria ionică a soluţiei, definită astfel:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (z_i^2 c_i) \tag{3.11}$$

c_i şi z_i fiind concentraţia, respectiv sarcina ionică a speciei "i", aflate în soluţie. Însumarea se realizează pentru toţi ionii prezenţi în soluţie, indiferent dacă participă sau nu la reacţiile de electrod. Dacă tăria ionică a soluţiei este sub 0,01 mol/l, atunci numitorul din relaţia (3.10) este aproximativ 1.

Adoptând în relaţia (3.8) logaritmul în baza 10 şi înlocuind activitatea prin produsul dintre coeficientul de activitate şi concentraţie, ecuaţia lui Nernst devine:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + 2{,}303 \frac{RT}{nF} log \frac{f_A^a f_B^b}{f_C^c f_D^d} + 2{,}303 \frac{RT}{nF} log \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} \tag{3.12}$$

Prin gruparea primilor doi termeni, ecuaţia (3.12) se rescrie în forma:

$$\varepsilon = \varepsilon^f + \frac{b}{n} log \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} \tag{3.13}$$

Mărimea *b,* care intervine în relaţia de mai sus, este dată de expresia:

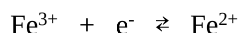
$$b = 2{,}303\frac{RT}{F} \tag{3.14}$$

şi este numită **factor Nernst**. Valorile sale la diverse temperaturi sunt: 0,0542 V (0°C); 0,0592 V (25°C); 0,0641 V (50°C).

Mărimea ε^{f} din relaţia (3.13) este numită **potenţial formal,** iar valoarea sa depinde de compoziţia ionică a soluţiei. Aceasta reprezintă o complicaţie care poate fi evitată dacă soluţia conţine un exces de **electrolit indiferent**, adică un exces de electrolit ai cărui ioni nu participă la reacţiile de electrod. În acest caz, variaţii ale concentraţiei analitului (între anumite limite) nu modifică în mod semnificativ tăria ionică şi ca urmare, potenţialul formal păstrează, cu bună aproximaţie, o valoare constantă. De exemplu, dacă analitul este ionul Fe^{3+}, a cărui concentraţie este în jur de 0,001 mol/l, atunci un adaos de 0,1 mol/l KCl face ca mici variaţii ale concentraţiei Fe^{3+} să nu influenţeze valoarea potenţialului formal.

Atunci când proba are o compoziţie complexă, este posibil ca reacţia de electrod să fie concurată de o serie de alte reacţii chimice, cum ar fi reacţiile de complexare, precipitare, asociere, disociere, ceea ce determină modificarea potenţialului de electrod. Cunoaşterea în detaliu a acestor reacţii competitive şi a constantelor lor termodinamice permite calculul potenţialului de electrod în aceste condiţii.

În continuare se exemplifică modul de aplicare a ecuaţiei lui Nernst pentru câteva semireacţii redox. Astfel, pentru reacţia:



relaţia lui Nernst are forma:

$$\varepsilon = \varepsilon^{f}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{b}{1}log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

iar pentru semireacţia:



este:

$$\varepsilon = \varepsilon^{f}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{b}{5}log\frac{[MnO_4^-]\cdot[H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Ecuaţie (3.8) poate fi reformulată prin intermediul constantei de echilibru (K) a reacţiei de electrod (3.7) în forma:

$$\varepsilon = \varepsilon^{o} - \frac{RT}{nF}lnK \tag{3.15}$$

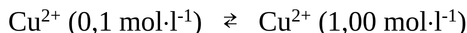
Pe baza acestei formulări a ecuaţiei lui Nernst este posibil să se exprime şi tensiunea unei celule electrochimice care funcţionează pe baza **diferenţei de**

concentraţie dintre cele două compartimente, cum ar fi de exemplu celula de mai jos:



Cu | Cu^{2+} (0,1 mol·l^{-1}) || Cu^{2+} (1,00 mol·l^{-1}) | Cu

Atunci când celula se află în stare de echilibru:



Cu^{2+} (0,1 mol·l^{-1}) ⇄ Cu^{2+} (1,00 mol·l^{-1})

T.E.M. la 25°C se exprimă astfel:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_c^o - \frac{0{,}059}{2} log \frac{1}{0{,}1}$$

Mărimea notată ε_c^o este zero, deoarece ambele semicelule conţin aceeaşi specie chimică.

Pentru cazul general al unei celule electrochimice a cărei funcţionare se descrie prin echilibrul (3.16):



A (a_1) ⇄ A (a_2) (3.16)

în care a_1 şi a_2 reprezintă activităţile termodinamice ale speciei A în cele două compartimente ale celulei, T.E.M. este:

$$\varepsilon = \frac{RT}{zF} ln \frac{a_1}{a_2} \quad (3.17)$$

unde *z* este sarcina ionică a speciei A, incluzând şi semnul acesteia.

3.3.2. Electrodul-standard de hidrogen

S-a arătat mai înainte că măsurarea valorii absolute a potenţialului de electrod este imposibilă, singura mărime accesibilă măsurării fiind tensiunea electromotoare. La rândul ei, aceasta depinde de potenţialele a doi electrozi şi poate avea o dependenţă complexă de compoziţia soluţiei, ceea ce ar face dificilă utilizarea ei pentru determinări analitice. Din acest motiv, este convenabil ca una dintre semicelule (denumită uzual **electrod de referinţă**), să fie definită ca semicelulă de referinţă. Reacţia acestei semicelule este astfel aleasă încât potenţialul de electrod, ε_{ref}, să rămână constant, indiferent de condiţiile experimentale. Cealaltă semicelulă este astfel structurată încât potenţialul ei (ε_{ind}) să depindă de compoziţia soluţiei, conform ecuaţiei lui Nernst. Această semicelulă reprezintă semicelula indicatoare (denumită în mod uzual **electrod indicator**). În acest caz, tensiunea măsurată este:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{ind} - \varepsilon_{ref} \quad (3.18)$$

şi depinde de compoziţia soluţiei numai prin intermediul primului termen.

Din considerente practice, s-a adoptat ca semicelulă de referinţă o semicelulă bazată pe reacţia următoare:



$$2H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftarrows H_{2\,(g)} \qquad (3.19)$$

Schimbul de electroni cu circuitul exterior se realizează prin intermediul unui electrod de platină. Semicelula respectivă este denumită **electrod de hidrogen**. Un electrod de hidrogen (Fig. 3.2) constă dintr-o placă de platină platinată (platină acoperită cu un strat de platină spongioasă), imersată într-o soluţie acidă având activitatea ionilor H^+ constantă. Această soluţie este saturată cu hidrogen prin barbotare de hidrogen gazos la presiune constantă. Platina nu participă la reacţia electrochimică, fiind doar un suport al electronilor transferaţi pe parcursul reacţiei (3.19). Platinarea electrodului de Pt are ca scop mărirea suprafeţei de contact electrod - soluţie. Platina are totodată rolul de catalizator al reacţei (3.19) şi face ca aceasta să se poată desfăşura cu viteze foarte mari în ambele sensuri. Atunci când vitezele de reacţie sunt egale, reacţia se află în stare de echilibru iar potenţialul de electrod depinde de temperatură şi de activităţile speciilor H^+ şi H_2 conform ecuaţiei lui Nernst, în forma următoare:

$$\varepsilon = \varepsilon^{o}_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F} ln \frac{a^2_{H^+}}{a_{H_2}} \qquad (3.20)$$

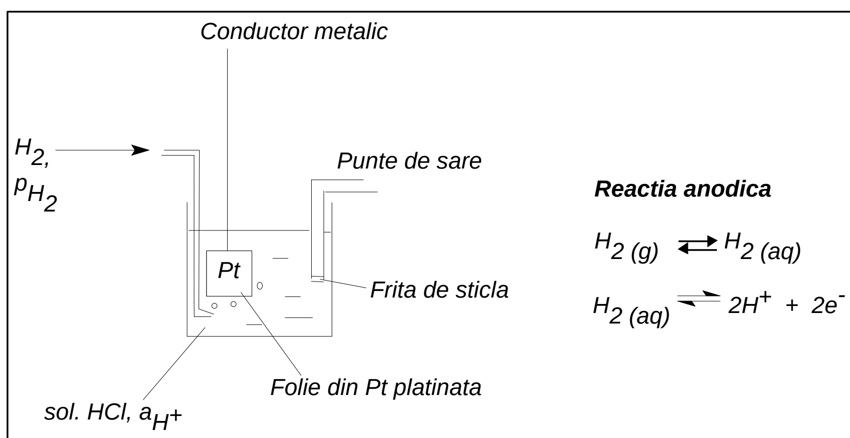


Fig. 3.2: Reprezentarea schematică a electrodului de hidrogen.

Activitatea hidrogenului este proporţională cu presiunea gazului barbotat pentru a menţine soluţia saturată cu hidrogen ($a_{H_2} = k \cdot p_{H_2}$). Pentru **electrodul-standard de hidrogen** (ESH), activitatea ionilor de hidrogen este unitară ($a_{H^+} = 1{,}00$) iar presiunea parţială a hidrogenului gazos este $p_{H_2} = 1\ atm$. Electrodul de hidrogen este reversibil, deci poate funcţiona ca anod sau catod.

Prin convenţie, se consideră că **potenţialul electrodului-standard de hidrogen ($\varepsilon^{o}_{2H^+/H_2}$, notat simplificat ε_{ESH}) este nul, indiferent de temperatura de lucru**. Rezultă că T.E.M. a unei celule galvanice, în care electrodul de referinţă este electrodul-standard de hidrogen, este numeric egală cu potenţialul celuilalt electrod.

Electrodul-standard de hidrogen constituie **electrodul de referinţă primar**. Datorită dificultăţilor de construcţie şi manipulare, acesta se utilizează însă numai pentru măsurători de mare precizie. De aceea au fost definite alte semicelule de referinţă, care prezintă avantajul accesibilităţii experimentale şi a uşurinţei în manevrare, fiind mult mai potrivite pentru aplicaţiile practice obişnuite. Acestea sunt denumite semicelule de referinţă secundare (sau electrozi de referinţă secundari) şi sunt prezentate în Secţiunea 5.2.2.

3.3.3. Definirea convenţională a potenţialului de electrod

Conform Convenţiei IUPAC de la Stockholm (1953), potenţialul de electrod asociat unei semireacţii redox, la care participă cuplul redox Ox/Red, este numeric egal cu tensiunea electromotoare a unei celule electrochimice în care electrodul respectiv are rolul de catod iar anodul este electrodul-standard de hidrogen. Potenţialul electrodului-standard de hidrogen, reprezintă, aşadar, originea scalei de potenţiale de electrod.

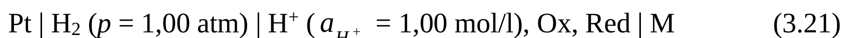
Pentru a determina potenţialul unui electrod oarecare, se construieşte o celulă galvanică în care una dintre semicelule este ESH iar cealaltă semicelulă este constituită din cuplul redox studiat. Dacă semicelula studiată are rolul de catod în celula galvanică respectivă, T.E.M. a celulei este chiar potenţialul de electrod şi are semnul "+". Dacă semicelula studiată se comportă ca anod în celula galvanică, atunci potenţialul de electrod este dat de T.E.M. a celulei, considerată cu semn schimbat. În cel de-al doilea caz, potenţialul redox al cuplului respectiv are semn "-". Rezultă că potenţialul de oxidare este egal cu potenţialul de reducere cu semn schimbat.

Pentru a defini potenţialul de electrod pentru semicelula în care are loc reacţia:



$$Ox + n\,e^- \rightleftarrows Red$$

se imaginează celula galvanică reprezentată mai jos astfel:



$$Pt \mid H_2\ (p = 1{,}00\ atm) \mid H^+\ (a_{H^+} = 1{,}00\ mol/l),\ Ox,\ Red \mid M \qquad (3.21)$$

unde M este un electrod metalic, eventual platină. T.E.M. măsurată (ε_{cel}), este:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{Ox/Red} - \varepsilon_{ESH} \qquad (3.22)$$

şi deci $\varepsilon_{Ox/Red} = \varepsilon_{cel}$.

Conform ecuaţiei lui Nernst, potenţialul de electrod depinde de doi factori principali: proprietăţile oxido-reducătoare ale cuplului redox (exprimate prin potenţialul standard, ε^{o}) şi concentraţiile speciilor participante la reacţia de

oxido-reducere (incluse în termenul logaritmic al ecuaţiei lui Nernst). Luând în considerare ecuaţia lui Nernst pentru cuplul Ox/Red şi considerând că $\varepsilon^o_{Ox/Red}$ este potenţialul standard al acestui cuplu, în cazul particular în care a_{Ox} = a_{Red} = *1,00*, rezultă că T.E.M. a celulei de mai sus este chiar potenţialul redox standard:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^o_{Ox/Red} \qquad (3.23)$$

De exemplu, pentru a defini potenţialul redox al cuplului Ag^+/Ag, se consideră celula electrochimică ipotetică:

$$Pt \mid H_2\ (p = 1,00\ atm) \mid H^+\ (a_{H^+} = 1,00\ mol/l),\ Ag^+\ (a_{Ag^+}) \mid Ag \qquad (3.24)$$

Este important de remarcat faptul că, în acest caz, electrodul metalic reprezintă însăşi forma redusă a cuplului redox. Cu alte cuvinte, electrodul metalic nu este inert (ca în cazul electrodului de hidrogen) ci participă la reacţia de electrod:



$$Ag^+_{(aq)} + e^- \rightleftarrows Ag_{(s)} \qquad (3.25)$$

T.E.M. a celulei este:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{Ag^+/Ag} - \varepsilon_{ESH} \qquad (3.26)$$

Deoarece convenţional ε_{ESH} = *0*, ε_{cel} va exprima potenţialul electrodului la care se desfăşoară reacţia (3.25). Dacă activitatea ionului de argint este unitară, atunci T.E.M. a celulei reprezintă chiar potenţialul redox standard al cuplului Ag^+/Ag, notat $\varepsilon^o_{Ag^+/Ag}$. Dacă activitatea ionului Ag^+ este diferită de unitate, se va măsura un potenţial a cărui valoare este în conformitate cu relaţia lui Nernst:

$$\varepsilon_{Ag^+/Ag} = \varepsilon^o_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \qquad (3.27)$$

Pentru a defini potenţialul redox standard al cuplului Cd^{2+}/Cd se consideră o celulă galvanică ipotetică în care electrodul de cadmiu funcţionează ca anod:

$$Cd \mid Cd^{2+}\ (a_{Cd^{2+}}),\ H^+\ (a_{H^+} = 1,00\ mol/l) \mid H_2\ (p = 1,00\ atm) \mid Pt \qquad (3.28)$$

T.E.M. a acestei celule este dată de relaţia:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{ESH} - \varepsilon_{Cd^{2+}/Cd} \qquad (3.29)$$

Potenţialul redox al cuplului Cd^{2+}/Cd este T.E.M. a celulei cu semn schimbat. Dacă activitatea ionului de Cd^{2+} este unitară, atunci se determină $\varepsilon^o_{Cd^{2+}/Cd} = -\varepsilon_{cel}$.

3.3.4. Determinarea experimentală a potenţialului-standard

Potenţialul redox standard este o mărime caracteristică fiecărui cuplu redox. Determinarea potenţialelor redox standard se poate face prin măsurători directe de T.E.M. (procedura expusă mai sus sau procedura expusă în Secţiunea 5.2.4) sau prin calcule termodinamice. Măsurătorile însă nu se fac în raport cu ESH deoarece, în practică, nu există posibilitatea de a controla concentraţia unei soluţii de acid astfel încât activitatea ionilor de H^+ să fie exact 1,00. Măsurătorile se fac în raport cu un electrod de hidrogen în care soluţia de HCl este suficient de diluată pentru a se putea utiliza valorile accesibile ale coeficienţilor de activitate. Pentru a evita erorile datorate potenţialului de joncţiune (Secţiunea 3.4), se recomandă utilizarea celulelor electrochimice fără joncţiune. De exemplu, pentru a determina potenţialul redox standard pentru semireacţia:



$AgCl_{(s)} + 1e^- \rightleftarrows Ag_{(s)} + Cl^-$ (3.30)

s-a utilizat următoarea celulă electrochimică fără joncţiune:



$Pt \mid H_2\,(1{,}00\ atm) \mid HCl\,(3{,}215\cdot 10^{-3}\ mol/l),\ AgCl(sat) \mid Ag$ (3.31)

pentru care T.E.M. măsurată la 25°C este ε_{cel} = + 0,52053 V. Tensiunea electromotoare a celulei este definită în forma generală:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_c - \varepsilon_a$$

Potenţialul anodului este:

$$\varepsilon_a = \varepsilon^o_{2H^+/H_2} - \frac{0{,}0592}{1} log \frac{p^{1/2}_{H_2}}{c_{H^+} f_{H^+}} \quad (3.32)$$

Potenţialul catodului se exprimă prin relaţia (3.33), a cărei formă este dedusă în Secţiunea 5.2.2, pct. (a):

$$\varepsilon_c = \varepsilon^o_{Ag^+/Ag} + \frac{0{,}0592}{1} log\, K_s - \frac{0{,}0592}{1} log\, a_{Cl^-} \quad (3.33)$$

în care K_s este produsul de solubilitate al AgCl. Ecuaţia (3.33) se rescrie în forma:

$$\varepsilon_c = \varepsilon^o_{AgCl/Ag} - 0{,}0592 log(c_{Cl^-} f_{Cl^-}) \quad (3.34)$$

Coeficienţii de activitate ai speciilor Cl^- şi H^+ se calculează cu o bună aproximaţie pe baza relaţiei Debye-Hückel (3.10), şi, deoarece $c_{Cl^-} = c_{H^+} = c_{HCl}$, potenţialul redox standard al cuplului AgCl/Ag se calculează astfel:

$$\varepsilon^o_{AgCl/Ag} = \varepsilon_{cel} + 0{,}0592 log \frac{c^2_{HCl} f_{Cl^-} f_{H^+}}{p^{1/2}_{H_2}} \quad (3.35)$$

şi are valoarea + 0,222 V.

În Tabelul 3.1 sunt prezentate spre exemplificare valorile potenţialelor redox standard pentru o serie de cupluri redox. Cu cât ε^o are o valoare mai mare (în sens algebric), forma Ox a sistemului redox respectiv este un oxidant mai puternic, iar forma Red, un reducător mai slab.

Deseori, în determinările electrochimice, intervin electrozii de amalgam. În aceste cazuri, forma Red este un metal dizolvat în mercur iar forma Ox este ionul aceluiaşi metal. Potenţialul-standard al unui electrod de amalgam este diferit de cel al cuplului ion metalic/metal solid.

Tabelul 3.1: Potenţiale de electrod standard.

Cuplul redox	**Reacţia de electrod**	$\boldsymbol{\varepsilon^o}$ **la 25° C, V**
$Cl_{2(g)}/Cl^-$	$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+ 1,359
$O_{2(g)}/H_2O$	$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,229
$Br_{2(aq)}/Br^-$	$Br_{2(aq)} + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1,087
$Br_{2(l)}/Br^-$	$Br_{2(l)} + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1,065
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,771
$2H^+/H_{2(g)}$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$	0,000
$AgI_{(s)}/Ag_{(s)}$	$AgI_{(s)} + e^- \rightarrow Ag_{(s)} + I^-$	-0,151
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd_{(s)}$	-0,403
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn_{(s)}$	-0,763

3.4. Potenţialul de joncţiune

Cele două semicelule – anodică şi catodică – ale unei celule electrochimice pot fi separate printr-o punte electrolitică, pentru a evita contaminarea reciprocă a soluţiilor de electroliţi (Fig. 3.3 (a)), sau pot avea acelaşi electrolit (Fig. 3.3 (b)). La contactul a două soluţii cu compoziţii diferite apare o distribuţie neuniformă a ionilor, ceea ce produce o diferenţă de potenţial electric, numit **potenţial de joncţiune.**

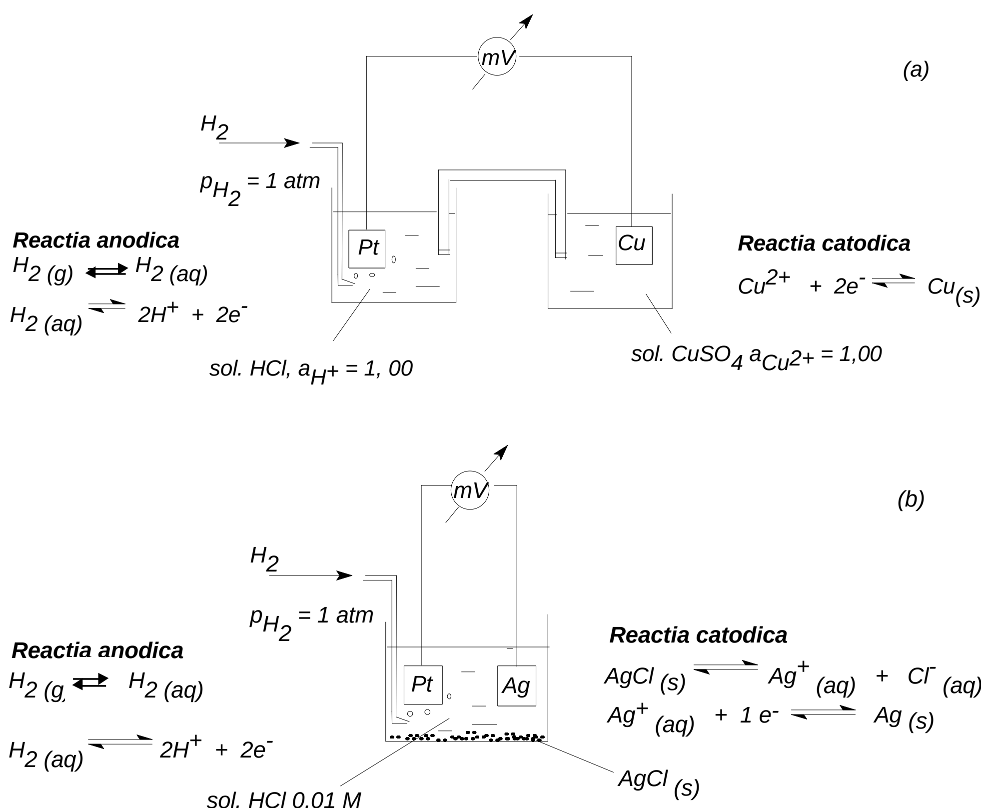


Fig. 3.3: (a) Celulă electrochimică cu joncţiune. (b) Celulă electrochimică fără joncţiune.

Pentru a înţelege mecanismul de formare a potenţialului de joncţiune, se va considera joncţiunea lichidă din sistemul:


HCl (1 mol/l) || HCl (0,01 mol/l)

Diferenţa de concentraţie dintre cele două soluţii va determina difuziunea ionilor H^+ şi Cl^- din soluţia mai concentrată spre soluţia mai diluată. Faptul că ionii H^+ sunt mult mai mobili decât ionii Cl^- (conform datelor prezentate în Tabelul 4.1, Capitolul 4) determină o distribuţie neuniformă a sarcinilor pozitive şi negative de-a lungul interfeţei. Astfel, frontul sarcinilor pozitive (H^+) va devansa frontul sarcinilor negative (Cl^-). Diferenţa de potenţial electric constituită între cele două fronturi reprezintă potenţialul de joncţiune. În Tabelul 3.2 sunt prezentate valori ale potenţialului de joncţiune pentru diferite joncţiuni lichide.

Tabelul 3.2: Potenţiale de joncţiune lichidă.

Concentraţia soluţiilor din joncţiune (mol/l)	Joncţiunea	ε_j , mV
0,1	HCl || KCl	26,78
0,1	HCl || NaCl	33,09
0,1	HCl || LiCl	34,86
0,1	HCl || NH_4Cl	28,40
0,1	KCl || NH_4Cl	2,16
0,01	HCl || KCl	25,73
0,01	HCl || NaCl	31,16
0,01	HCl || LiCl	33,75
0,01	HCl || NH_4Cl	27,02
0,01	KCl || NH_4Cl	1,31

Pentru a diminua potenţialul de joncţiune, se recomandă utilizarea punţii electrolitice care să conţină soluţia concentrată a unui electrolit, pentru care mobilităţile ionice ale anionilor şi cationilor sunt cât mai apropiate (de exemplu KCl). La fiecare dintre capetele punţii electrolitice apare un potenţial de joncţiune, dar în expresia T.E.M. apare diferenţa lor, care este mult mai mică decât fiecare în parte.

3.5. Transportul sarcinilor electrice în celula electrochimică

Transportul sarcinilor electrice în soluţiile de electroliţi se realizează prin **migrarea** ionilor. Curentul electric rezultat poartă numele de **curent de migrare** iar valoarea lui este determinată de legea Ohm, $i = U/R$, unde U este diferenţa de potenţial sub acţiunea căreia se produce migrarea ionilor iar R este rezistenţa electrică a soluţiei de electrolit.

Dacă este necesară diminuarea participării analitului la migrare, se recurge la adăugarea unui electrolit indiferent (de exemplu KNO_3, KCl, $NaNO_3$) în concentraţie de 50 până la 100 de ori mai mare decât concentraţia analitului. În aceste condiţii, transportul electricităţii în soluţie se va produce prin deplasarea ionilor în exces iar migrarea analitului va avea o pondere neglijabilă (Secţiunea 4.2).

Transferul de sarcini la interfaţa electrod/soluţie se poate realiza prin procese de tip faradaic sau nefaradaic.

Procesele faradaice sunt acele procese de electrod guvernate de legea Faraday, potrivit căreia cantitatea de substanţă produsă sau consumată la suprafaţa unui electrod este proporţională cu cantitatea de electricitate consumată. Astfel de procese sunt reacţiile de electrod propriu-zise, constând în oxidarea sau reducerea unor particule (molecule, ioni) din soluţie. Curentul electric rezultat în urma transferului de sarcină în procesele faradaice poartă numele de **curent faradaic.**

Procesele nefaradaice se desfăşoară independent de reacţiile electrochimice iar curentul corespunzător nu se conformează legilor electrolizei. Acest curent este datorat redistribuirii sarcinilor electrice la interfaţa electrod - soluţie, în zona **stratului dublu-electric** (Fig. 3.4 (A)). Acesta este constituit, pe de-o parte, din sarcinile electrice existente la suprafaţa electrodului şi, pe de altă parte, din ioni de semn opus, situaţi în stratul de soluţie adiacent. Ionii aflaţi în imediata apropiere a electrodului (**stratul compact**) sunt supuşi unei atracţii electrostatice puternice şi au un grad de mobilitate redus. La distanţe mai mari, agitaţia termică face ca excesul de sarcini electrice să se estompeze treptat, în cadrul **stratului difuz**.

Structura stratului dublu-electric este determinată de ionii electrolitului indiferent, prezent în exces faţă de specia chimică studiată. Excesul de sarcini electrice în zona ionică se exprimă în mod indirect, prin potenţialul electric în raport cu un punct situat în soluţie, la distanţă foarte mare de suprafaţă (Fig. 3.4 (B)). Potenţialul la limita internă a stratului difuz (ψ) are o importanţă deosebită, deoarece determină, prin efecte electrostatice, concentraţia efectivă a unui reactant ionic la suprafaţa electrodului. Astfel, pentru cazul din Fig 3.4 (A), concentraţia interfacială a unui reactant cationic va fi mai mică, iar cea a unui reactant anionic, mai mare decât concentraţia aceleiaşi specii în volumul soluţiei.

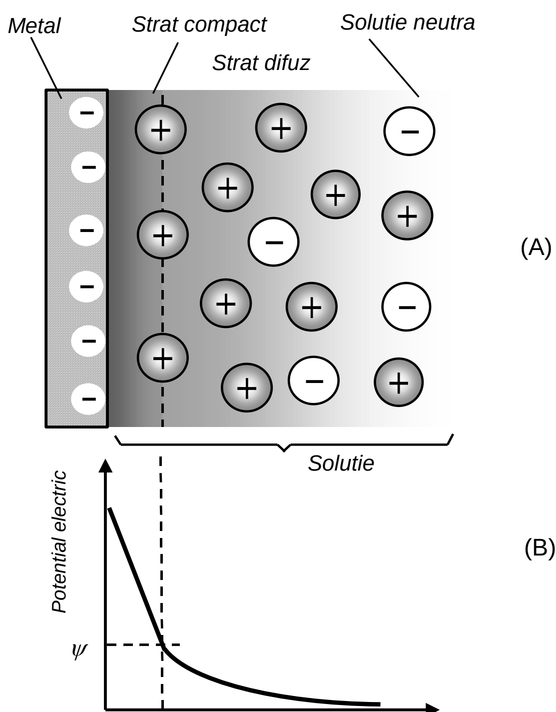


Fig. 3.4: (A) Stratul dublu-electric şi (B) distribuţia potenţialului electric la interfaţa electrod metalic – soluţie.

În mod aproximativ, stratul dublu-electric se comportă ca un condensator electric şi orice schimbare a potenţialului de electrod va fi însoţită de un curent tranzitoriu, datorat redistribuirii sarcinilor electrice în această zonă. Curentul respectiv se numeşte **curent capacitiv** (sau ne-faradaic) şi poate perturba măsurarea curentului faradaic, purtător de informaţie analitică.

Căderea de tensiune ohmică în celula electrochimică se datorează rezistenţei electrice a soluţiei de electrolit, *R*. Conform legii lui Ohm, căderea de tensiune este egală cu produsul *iR*, unde *i* este valoarea curentului electric din celulă. Ca urmare, tensiunea măsurată pentru o celulă este dată de T.E.M., din care se scade căderea de tensiune:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_c - \varepsilon_a - iR \quad (3.36)$$

Rezultă că măsurarea T.E.M. a unei celule galvanice trebuie să se facă în condiţiile unui curent extrem de mic, astfel încât termenul *iR* să fie neglijabil. Această condiţie este de asemenea necesară pentru ca celula să funcţioneze în stare de echilibru. Ecuaţia lui Nernst, care constituie relaţia de bază în metodele de analiză potenţiometrice, este valabilă numai în astfel de condiţii.

Deviaţia tensiunii de la valoarea de echilibru, sub influenţa curentului electric, indică o stare de polarizare a celulei.

Electrodul ideal polarizabil este acel electrod pentru care curentul electric care îl traversează rămâne la o valoare practic nulă într-un domeniu larg de potenţiale.

Electrodul ideal nepolarizabil are proprietatea de a-şi menţine potenţialul la o valoare egală cu cea dată de ecuaţia Nernst, indiferent de valoarea curentului care îl străbate. Mai multe detalii asupra noţiunilor de electrod polarizabil şi nepolarizabil sunt prezentate în Secţiunea 6.2.

O reacţie electrochimică presupune o succesiune de etape intermediare (transport masic, modificări în starea chimică şi fizică a speciilor implicate în reacţia de electrod), care decurg cu viteze diferite. Etapa determinantă de viteză va determina tipul de polarizare a unui electrod sau a unei celule electrochimice. Se disting astfel următoarele tipuri de polarizare:

(a) Polarizarea de concentraţie, când etapa de transfer masic este determinantă de viteză.

(b) Polarizarea de reacţie, când etapa determinantă de viteză este o reacţie chimică.

(c) Polarizarea prin transfer de sarcină, când etapa determinantă de viteză este transferul de electroni între electrod şi soluţie.

(d) Polarizarea de adsorbţie, desorbţie sau cristalizare, dacă etapa determinantă de viteză este etapa în care se produce modificarea stării fizice a speciilor implicate în reacţia de electrod.

3.6. Clasificarea metodelor electrochimice de analiză

Clasificarea metodelor electrochimice de analiză se poate face luând în considerare o serie de caracteristici ale metodei, precum: (i) nivelul la care se studiază o anumită proprietate a sistemului, anume la interfaţa electrod - soluţie

sau în volumul soluţiei; (ii) valoarea curentului în celula electrochimică, anume nul sau nenul; (iii) parametrul experimental controlat în timpul experimentului. Schema prezentată în Fig. 3.5 realizează o clasificare a metodelor electrochimice de analiză în funcţie de aceste criterii.

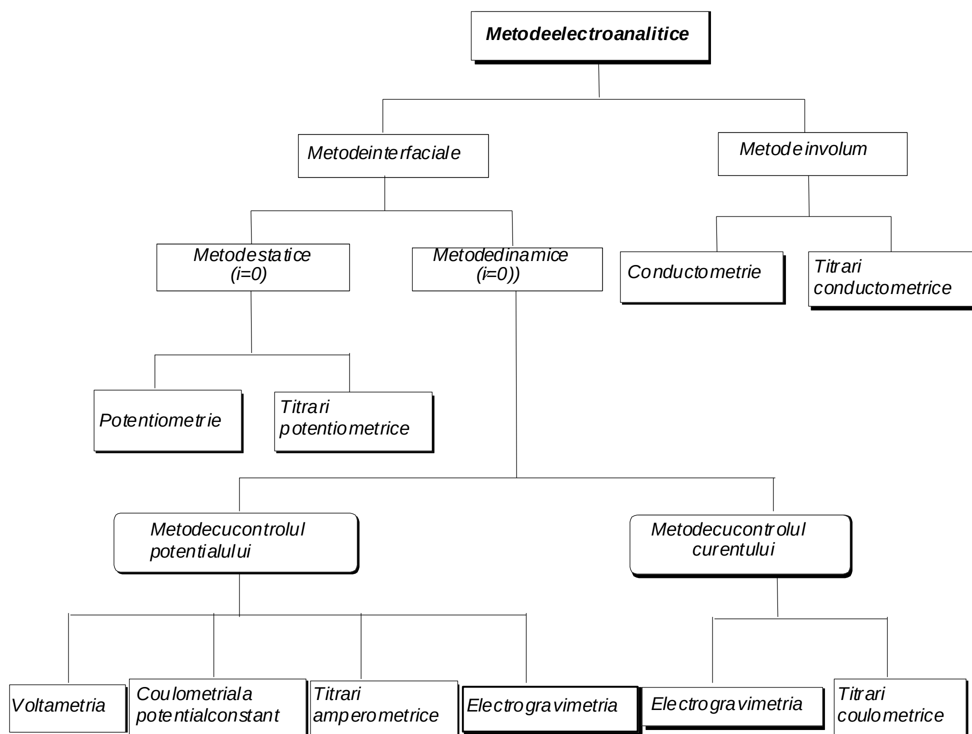


Fig. 3.5: Clasificarea metodelor electrochimice de analiză.

Bibliografie

1. Florinel-Gabriel Bănică, *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*, Wiley, Chichester, 2012, Capitolul 10, secţiunile 10.1 – 10.3.

2. Compton, R. G. and Sanders, G.H.W. (1996) *Electrode Potentials*, Oxford University Press, Oxford, 1996.

CAPITOLUL 4

METODA CONDUCTOMETRICĂ DE ANALIZĂ

Studiul deplasării ionilor în câmp electric a condus la elaborarea metodelor conductometrice de analiză, bazate pe măsurarea rezistenţei electrice a soluţiilor de electroliţi în condiţiile în care se poate neglija desfăşurarea reacţiilor de oxidare sau reducere la interfaţa electrod/soluţie.

În general, determinările conductometrice se disting prin simplitatea lor, ceea ce le asigură numeroase aplicaţii practice, atât în analiza de laborator, cât şi în controlul unor procese industriale.

4.1. Transportul sarcinii electrice în soluţii de electroliţi

Soluţiile de electroliţi au proprietatea de a conduce curentul electric sub acţiunea unui câmp electric produs prin aplicarea unei tensiuni exterioare între doi electrozi identici plasaţi în soluţie. Datorită faptului că transportul sarcinii electrice se realizează prin deplasarea ionilor, soluţiile de electroliţi sunt incluse în categoria conductorilor de tipul II. Spre deosebire de aceştia, conductorii de tipul I sunt materiale în care transportul sarcinii electrice se realizează prin deplasarea electronilor liberi. În această categorie se includ metalele şi aliajele, dar şi unele materiale nemetalice, ca, de exemplu, diverse forme de grafit.

Se consideră soluţia unui electrolit M_xA_z aflată într-o celulă ipotetică de tipul celei prezentate în Fig. 4.1 (a) şi în care se află doi electrozi identici. Dacă cei doi electrozi sunt cuplaţi la o sursă de tensiune U, atunci soluţia de electrolit se comportă asemănător cu un rezistor de rezistenţă R (Fig. 4.1 (b)). Curentul care străbate circuitul ca urmare a deplasării ionilor prin **migrare** se calculează pe baza legii Ohm, anume $i = U/R$.

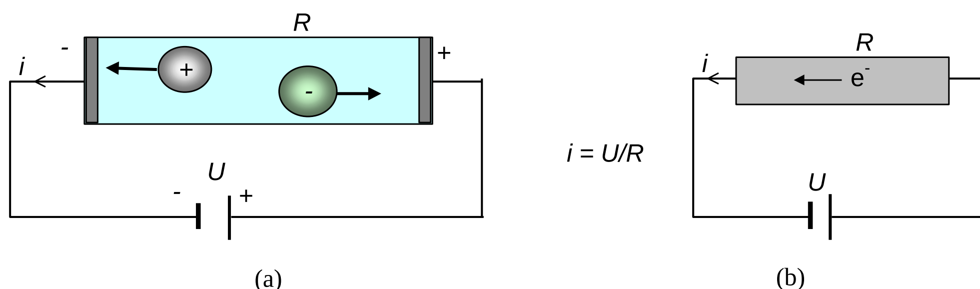


Fig. 4.1: Analogia dintre un conductor de tipul II (a) şi un conductor de tipul I (b).

Pentru a exprima proprietăţile conductoare ale soluţiilor de electroliţi s-a definit mărimea numită **conductanţă** (L), care este inversul rezistenţei electrice:

$$L = 1/R \quad (4.1)$$

Unitatea de măsură a conductanţei este Ω^{-1} (denumită, de asemenea, Mho sau siemens (S)).

În mod analog se defineşte mărimea numită **conductivitate** (λ), care este inversul rezistivităţii electrice (ρ):

$$\lambda = 1/\rho \quad (4.2)$$

Unitatea de măsură a conductivităţii este $\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ sau $S\cdot m^{-1}$.

Corelaţia dintre conductanţă şi conductivitate se stabileşte pornind de la corelaţia dintre rezistenţă şi rezistivitate, anume $R = \rho l / A$, în care l este lungimea conductorului (în m) iar A este aria secţiunii transversale a conductorului (în m^2). Rezultă:

$$L = \theta \cdot \lambda \quad (4.3)$$

în care θ este dat de raportul A/l şi poartă numele de **constanta celulei conductometrice** (în m). Relaţia (4.3) exprimă dependenţa conductanţei atât de parametrii geometrici ai celulei, prin factorul θ, cât şi de proprietăţile conductoare ale soluţiei de electrolit, prin factorul λ.

Pentru a exprima dependenţa conductivităţii electrice a unei soluţii de compoziţia sa ionică, se va analiza mai întâi modul în care se produce deplasarea unei particule ionice într-un câmp electric de intensitate E. Intensitatea câmpului electric este definită ca raportul dintre tensiunea electrică aplicată, U, şi lungimea conductorului, l, deci $E = U/l$ (în $V\cdot m^{-1}$). Modelul propus se bazează pe aplicarea legii Stokes, care descrie deplasarea particulelor macroscopice într-un mediu cu o anumită vâscozitate. Deşi este aproximativ, acest model conduce la concluzii utile pentru fundamentarea metodei conductometrice de analiză.

Se consideră particula cu sarcina ionică +z, aflată într-o celulă ipotetică de tipul celei din Fig. 4.2. Particula se deplasează sub acţiunea câmpului electric

creat între doi electrozi identici, plasaţi la distanţa l (egală cu lungimea celulei), şi având aria A, egală cu aria secţiunii transversale a celulei. Particula este supusă acţiunii unei forţe electrostatice, exprimate astfel:

$$F_e = zeE \tag{4.4}$$

în care z este sarcina ionului, e este sarcina elementară ($1{,}60210.10^{-19}$ C) iar E este intensitatea câmpului electric.

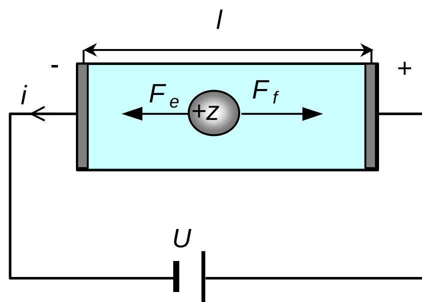


Fig. 4.2: Deplasarea unei particule ionice într-un câmp electric.

Sub acţiunea câmpului electric, particula se deplasează cu viteză constantă spre electrodul cu polaritate opusă. Mărimea vitezei de deplasare este determinată de acţiunea celor două forţe care acţionează asupra particulei, anume, forţa electrostatică, F_e, care produce accelerarea ionului, şi forţa de frecare, F_f, care se opune deplasării.

Forţa de frecare, care acţionează într-un mediu cu vâscozitate η asupra ionului solvatat având sarcină +z şi rază r, se exprimă prin relaţia lui Stokes:

$$F_f = 6\pi\eta r v \tag{4.5}$$

în care v este viteza de deplasare a particulei. F_f creşte cu creşterea vitezei, astfel încât se ajunge rapid la egalizarea celor două forţe (F_e şi F_f). Din egalitatea relaţiilor (4.4) şi (4.5) rezultă viteza de deplasare a particulei:

$$v = \frac{zeE}{6\pi\eta r} \tag{4.6}$$

Viteza de deplasare depinde de proprietăţile ionului într-un anumit solvent (prin mărimile z şi r), de vâscozitatea mediului (η), dar şi de un parametru experimental, anume intensitatea câmpului electric (E). Pentru a exprima mobilitatea ionilor în mod independent de condiţiile experimentale, se defineşte **viteza de migrare absolută** sau **mobilitatea ionului** (u) ca fiind viteza de deplasare sub acţiunea unui câmp electric de intensitate E = 1 $V \cdot m^{-1}$:

$$u = \frac{ze}{6\pi\eta r}, \quad \text{în} \quad m^2s^{-1}V^{-1} \tag{4.7}$$

Mobilitatea unui ion depinde de proprietăţi specifice ale ionului şi de proprietăţi ale solventului. Deoarece temperatura influenţează proprietăţile de solvatare şi vâscozitatea solventului, rezultă că mobilitatea unui ion depinde indirect de temperatură. În Tabelul 4.1 sunt prezentate mobilităţile ionice ale unor ioni determinate în mediu apos la 20°C. Trebuie remarcat faptul că ionii proveniţi din disocierea apei (H^+ şi HO^-) au mobilităţi mult mai mari decât alţi ioni.

Tabelul 4.1: Valori ale mobilităţii ionice (în $m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$) la 20°C în mediu apos.

Ion	H^+	Na^+	Ca^{2+}	Ag^+	Ba^{2+}	K^+	HO^-	Cl^-	NO_3^-	CH_3COO^-
$u \cdot 10^8$	32,6	4,5	5,28	5,59	5,70	7,62	18,03	6,79	6,37	3,62

4.2. Legea migrării independente a ionilor

După cum s-a menţionat mai sus, analiza prin metode conductometrice presupune măsurarea rezistenţei electrice a soluţiilor de electroliţi. În continuare este prezentat principiul analizei conductometrice în ipoteza că între ioni nu au loc interacţii reciproce. Această ipoteză simplificatoare conduce la formularea **legii migrării independente a ionilor**, valabilă pentru soluţii diluate de electroliţi. Măsurătorile conductometrice se pot extinde însă şi la soluţii mai concentrate, caz în care funcţia de etalonare este formulată pe baze empirice.

O soluţie conţine întotdeauna mai multe tipuri de ioni, fiecare având sarcină şi dimensiuni caracteristice. În aceste condiţii, ionii se deplasează cu viteze diferite şi, ca urmare, contribuie într-o măsură diferită la transportul electricităţii în soluţie. De aceea, se pune problema de a stabili contribuţia fiecărui tip de ion la procesul de conducţie electrică. Pentru aceasta, se va considera o celulă simplă, compusă din doi electrozi plani şi paraleli, având suprafaţa A şi situaţi la distanţa l. Celula conţine ionii M^{z+} şi A^{x-} formaţi prin disocierea electrolitului M_xA_z, de concentraţie c (în mol/m^3). Pentru simplificare se consideră că electrolitul disociază total:



$$M_xA_z \rightarrow xM^{z+} + zA^{x-}$$

Această soluţie se află într-un câmp electric de intensitate E şi are volumul determinat de parametrii geometrici ai celulei, $V = l \cdot A$ (în m^3).

Migrarea anionilor şi cationilor spre electrozii de polaritate opusă determină apariţia unui curent electric, i. Pe baza ipotezei simplificatoare potrivit căreia nu au loc interacţiuni electrostatice între ioni, acest curent este suma algebrică a contribuţiei la transportul sarcinii electrice a tuturor ionilor M^{z+} (i_+) şi A^{x-} (i_-), deci se poate scrie $i = i_+ + i_-$. Termenii i_+ şi respectiv i_- însumează

separat contribuţiile la migrare ale tuturor cationilor, respectiv anionilor din soluţie.

Pentru a găsi expresia matematică a termenilor i_+ şi i_- se va lua în considerare relaţia de definiţie a curentului electric. Conform acesteia, curentul reprezintă cantitatea de electricitate transportată în unitatea de timp. Astfel, un ion cu sarcina M^{z+} transportă o cantitate de electricitate egală cu *ze* iar un mol de particule va transporta o cantitate de electricitate egală cu zeN_A, unde N_A este numărul lui Avogadro (N_A = 6,02252·10^{23} particule/mol). Produsul eN_A reprezintă constanta lui Faraday, F = 96.487 A·s/mol electroni. Luând în considerare faptul că, în volumul soluţiei de electrolit (V), se află c_+V cationi M^{z+} (unde c_+ este concentraţia cationilor, în ioni g/m^3), rezultă că aceştia transportă o cantitate totală de electricitate egală cu:

$$Q_+ = c_+ zFV \tag{4.8a}$$

Printr-un raţionament similar se exprimă cantitatea de electricitate transportată de anioni astfel:

$$Q_- = c_- xFV \tag{4.8b}$$

Ca urmare, curentul electric rezultat prin migrarea cationilor este:

$$i_+ = c_+ zFV / t \tag{4.9a}$$

iar curentul datorat migrării anionilor este:

$$i_- = c_- xFV / t \tag{4.9b}$$

în care t este timpul. Viteza de deplasare a cationilor, v_+, şi respectiv a anionilor, v_-, se exprimă cu ajutorul relaţiilor (4.6) şi (4.7) ca fiind:

$$v_+ = u_+ E \tag{4.10a}$$

$$v_- = u_- E \tag{4.10b}$$

şi totodată se exprimă prin relaţia de definiţie ca raportul l/t. Pe baza acestor considerente, relaţiile (4.9a) şi (4.9b) se rescriu în forma:

$$i_+ = c_+ z u_+ EFA \tag{4.11a}$$

$$i_- = c_- x u_- EFA \tag{4.11b}$$

Exprimând intensitatea câmpului electric în funcţie de tensiunea electrică externă aplicată şi însumând contribuţiile anionilor şi cationilor, curentul electric total se exprimă prin relaţia:

$$i = \frac{A}{l} U \left(u_+ c_+ z + u_- c_- x \right) F \tag{4.12a}$$

sau:

$$\frac{i}{U} = \frac{A}{l}(u_+c_+z + u_-c_-x)F \qquad (4.12b)$$

z şi x sunt sarcinile ionice ale cationului, respectiv anionului, considerate în valoare absolută.

Conform legii lui Ohm, raportul i/U este inversul rezistenţei electrice, deci conductanţa celulei, L. Luând în considerare şi relaţia (4.3), se obţine următoarea formă a expresiei (4.12b):

$$\lambda = (c_+u_+z + c_-u_-x)F \qquad (4.13)$$

Pe baza reacţiei de disociere ionică a electrolitului M_xA_z rezultă că $c_+ = xc$ iar $c_- = zc$ şi deci:

$$\lambda = cxz(u_+ + u_-)F \qquad (4.14)$$

Relaţia de mai sus arată că mărimea conductivităţii creşte odată cu creşterea concentraţiei electrolitului. Această relaţie este valabilă numai până la un nivel de concentraţie, la care încă se mai pot neglija interacţiile reciproce între ionii din soluţie. Totodată, relaţia (4.14) exprimă creşterea conductivităţii prin creşterea sarcinii şi a mobilităţii ionilor rezultaţi prin disociere. Determinând conductivitatea unei soluţii de electrolit de concentraţie cunoscută, se poate determina, pe baza relaţiei (4.14), suma mobilităţilor anionului şi cationului care constituie electrolitul respectiv. Pentru a determina însă mobilităţile ionice individuale se apelează la alte metode, în acest sens dovedindu-se utilă definirea noţiunii de număr de transport, prezentată mai jos.

Pentru a putea compara proprietăţile conductoare ale unor ioni diferiţi este util să se definească o mărime care să nu mai depindă de concentraţia electrolitului. Aceasta este denumită **conductivitate molară**, Λ, şi se defineşte ca fiind:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{c}, \quad [\Lambda] = S\cdot m^2\cdot mol^{-1} \qquad (4.15)$$

Conductivitatea ionică molară a unui ion "i", având sarcina ionică z_i (în valoare absolută) se corelează cu mobilitatea sa prin relaţia:

$$\Lambda_i = u_i z_i F \qquad (4.16)$$

În Tabelul 4.2 sunt prezentate valori ale conductivităţii ionice molare pentru o serie de cationi şi anioni în soluţii apoase.

Dacă se divide conductivitatea molară a unui ion "i" (Λ_i) prin sarcina ionului (în valoare absolută), se obţine mărimea numită **conductivitatea ionică echivalentă**, $\Lambda_{N,i}$.

Cu aceste noi notaţii relaţia (4.13) se rescrie:

$$\lambda = c_+\Lambda_+ + c_-\Lambda_- \qquad (4.17)$$

Comparând relaţiile (4.14) şi (4.15), se observă că, atunci când nu există interacţiuni între ionii din soluţie, conductivitatea molară a unui electrolit se poate exprima ca sumă a contribuţiilor cationilor ($\Lambda_{M^{z+}}$) şi anionilor ($\Lambda_{A^{x-}}$) formaţi prin disocierea electrolitului. Conductivitatea molară definită în aceste condiţii ipotetice se numeşte **conductivitate molară la diluţie infinită** (Λ_∞).

$$\Lambda_\infty = x\Lambda_{M^{z+}} + z\Lambda_{A^{x-}} \qquad (4.18)$$

Această relaţie este cunoscută ca **legea migrării independente a ionilor**, şi a fost formulată de Kohlrausch în anul 1876.

Tabelul 4.2: Conductivitatea ionică molară a unor ioni, la 25°C, în mediu apos.

Ion	Λ_i , S·cm²/mol	Ion	Λ_i, S·cm²/mol
Ag^+	61,9	Br^-	78,14
Ba^{2+}	127,28	HCO_3^-	44,5
Ca^{2+}	119	CO_3^{2-}	138,6
Co^{2+}	106	Cl^-	76,35
Cu^{2+}	107,2	F^-	55,4
H^+	349,82	I^-	76,8
K^+	73,52	NO_3^-	71,42
Mg^{2+}	106,12	OH^-	198,6
NH_4^+	73,5	$H_2PO_4^-$	33
Na^+	50,11	SO_4^{2-}	160
Zn^{2+}	105,6	CH_3COO^-	40,9

Conductivitatea unei soluţii, care conţin *N* specii ionice diferite, se exprimă astfel:

$$\lambda = \sum_{i=1}^{i=N} (c_i \Lambda_i) = \sum_{i=1}^{i=N} (c_i z_i \Lambda_{N,i}) \qquad (4.19)$$

în care c_i şi z_i reprezintă concentraţia, respectiv sarcina ionului "i", în valoare absolută.

Legea migrării independente a ionilor este valabilă pentru soluţii diluate (concentraţia ionică totală sub 0,001 mol/l pentru electroliţi cu raportul $x:z$ = 1:1). Pentru soluţii de electroliţi mai concentrate nu mai este valabilă ipoteza simplificatoare privind migrarea independentă a ionilor, deoarece apar interacţiuni ale ionilor. În acest caz, conductivitatea molară se exprimă printr-o relaţie empirică de forma:

$$\Lambda = \Lambda_\infty - a \cdot c^{1/2} \qquad (4.20)$$

unde *a* este un parametru care depinde de natura electrolitului şi a solventului iar *c* este concentraţia analitică a soluţiei de electrolit. Mărimea Λ_∞ se obţine prin extrapolarea curbelor de corelaţie Λ - $c^{1/2}$ la diluţie infinită ($c \rightarrow 0$).

Conductivitatea molară a unui ion individual nu este o mărime direct măsurabilă. Pentru a determina mobilităţile ionice individuale, trebuie să existe posibilitatea de a separa cele două componente ale curentului electric total, anume componenta datorată contribuţiei cationilor şi componenta datorată contribuţiei anionilor. În acest sens, se defineşte **numărul de transport** (t_k) al unui ion, ca fiind ponderea cu care ionul respectiv contribuie la transportul electricităţii în soluţie. Astfel, dacă se consideră un amestec de *N* specii ionice, fiecare în concentraţie c_j (în mol/l) şi cu sarcina ionică z_j, numărul de transport, t_k, al unui ion "k" este definit prin raportul:

$$t_k = \frac{i_k}{\sum_{j=1}^{N} i_j} \qquad (4.21)$$

Folosind ca model relaţia (4.11a) pentru a exprima curentul datorat deplasării ionilor de tip "j", contribuţia la migrare a ionului "k" este dată de expresia:

$$t_k = \frac{z_k u_k c_k}{\sum_{j=1}^{N} z_j u_j c_j} = \frac{\Lambda_k c_k}{\sum_{j=1}^{N} \Lambda_j c_j} \qquad (4.22)$$

Numărul de transport al unui ion depinde de concentraţia acestuia (c_k) şi de mobilitatea lui (u_k), dar şi de concentraţiile şi de mobilităţile tuturor celorlalţi ioni din soluţie. Numărul de transport se poate determina experimental pentru specii ionice individuale (de exemplu, prin metoda Hittorf), ceea ce permite calculul conductivităţilor ionice individuale la diverse concentraţii. Prin extrapolarea curbei $\Lambda_k = f(c_k)$ la diluţie infinită se determină conductivitatea ionică molară la diluţie infinită a ionului respectiv.

Se poate observa din relaţia de mai sus că numărul de transport al unui ion poate fi redus la o valoare neglijabilă dacă ceilalţi ioni din soluţie sunt prezenţi în concentraţii mult mai mari. În acest fel, migrarea ionului respectiv este practic suprimată iar singurele modalităţi de transport posibile pentru un astfel de ion sunt difuziunea şi convecţia. Această proprietate se utilizează în metodele voltametrice de analiză, prezentate în Capitolul 6, pentru a simplifica relaţiile între concentraţia ionului determinat (analit) şi intensitatea curentului electrolitic.

4.3. Determinarea experimentală a conductanţei

Din secţiunea precedentă rezultă că valoarea conductanţei depinde de concentraţia şi natura ionilor din soluţie. Prin urmare, valoarea conductanţei poate oferi informaţii asupra compoziţiei chimice a unei probe şi este utilă pentru determinări analitice.

Pentru a exprima principiul metodei de măsurare a conductanţei se reaminteşte faptul că o soluţie diluată de electrolit se comportă cu o bună aproximaţie asemenea unui rezistor ohmic. Măsurarea rezistenţei electrice a unei soluţii de electrolit presupune imersarea în probă a doi electrozi identici, între care se aplică o diferenţă de potenţial de la o sursă externă. Sub acţiunea câmpului electric se produce migrarea ionilor, dar dacă tensiunea este de tip continuu pot apare procese de electroliză care modifică compoziţia ionică a soluţiei. De aceea, determinările conductometrice presupun aplicarea unei tensiuni alternative, măsurându-se numai componenta alternativă a curentului. Din punct de vedere practic apar o serie de probleme în măsurarea rezistenţei electrolitului deoarece nu se poate neglija existenţa interfeţei electrod/soluţie, la nivelul căreia se înregistrează un curent de tip capacitiv. Interfaţa electrod/soluţie se comportă ca un condensator, având o capacitate proprie (C) şi o impedanţă proprie, Z ($Z = 1/(\omega C)$, unde frecvenţa unghiulară este $\omega = 2\pi\upsilon$, υ fiind frecvenţa tensiunii alternative aplicate). Dacă frecvenţa semnalului alternativ este suficient de mare, impedanţa condensatorului este mică în comparaţie cu rezistenţa de tip ohmic a celulei. În aceste condiţii, celula conductometrică se poate considera ca fiind analogă cu un circuit electric conţinând un rezistor de rezistenţă R, egală cu rezistenţa soluţiei, şi un condensator de capacitate C, legat în serie cu rezistorul respectiv şi care reprezintă capacitatea stratului dublu-electric la nivelul interfeţei ambilor electrozi (Fig. 4.3).

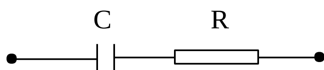


Fig. 4.3: Circuitul electric echivalent al unei celule conductometrice cu electrozi identici şi suprafaţă de contact electrod/soluţie mare, care operează în curent alternativ.

În practică se întâlnesc diferite modele constructive de celule conductometrice, câteva dintre acestea fiind prezentate în Fig. 4.4. Celulele conductometrice cu electrozii aflaţi în contact direct cu soluţia (Fig. 4.4, (a1) - (a3)) pot avea doi, trei sau patru electrozi de platină, acoperiţi cu un strat spongios de platină. Platinarea electrozilor se realizează cu scopul măririi suprafeţei de contact cu soluţia de electrolit. Modelul (a3) este utilizat pentru determinări conductometrice în flux de soluţie. Tensiunea aplicată între electrozi este de tip alternativ, frecvenţa acesteia având valori din domeniul 50 – 5000 Hz.

Există, de asemenea, celule conductometrice care nu au în compunere electrozi aflaţi în contact cu soluţia, anume celule de tip inductiv (Fig. 4.4, (b)) şi

celule de tip capacitiv (Fig. 4.4 (c)). Celula de tip inductiv constă dintr-un transformator ale cărui înfăşurări sunt izolate, pentru a nu avea cuplaj magnetic între ele (T_1 şi T_2 în Fig. 4.4 (b)). Dacă între cele două bobine se realizează un cuplaj printr-un tub izolator, umplut cu probă, atunci tensiunea indusă în cea de-a doua bobină a transformatorului va depinde atât de tensiunea din circuitul primar, cât şi de conductanţa probei care străbate celula. Frecvenţa tensiunii aplicate se situează în domeniul 50 - 500 Hz.

Celula de tip capacitiv conţine doi electrozi sub forma unor inele, plăci sau spirale, situaţi în exteriorul celulei (Fig. 4.4 (c)). Metoda care operează în aceste condiţii este denumită conductometrie de înaltă frecvenţă, deoarece frecvenţa tensiunii aplicate este de ordinul 10^6 - 10^8 Hz. Astfel de celule sunt folosite îndeosebi pentru determinări în medii corozive. Celula capacitivă are un răspuns neliniar pe domenii largi de concentraţie, ceea ce limitează aplicaţiile sale practice. Se menţionează utilizarea sa ca detector în cromatografia de ioni sau în electroforeza pe tub capilar (Capitolul 8).

Deoarece conductanţa depinde de temperatură, determinările conductometrice trebuie efectuate la temperatură controlată.

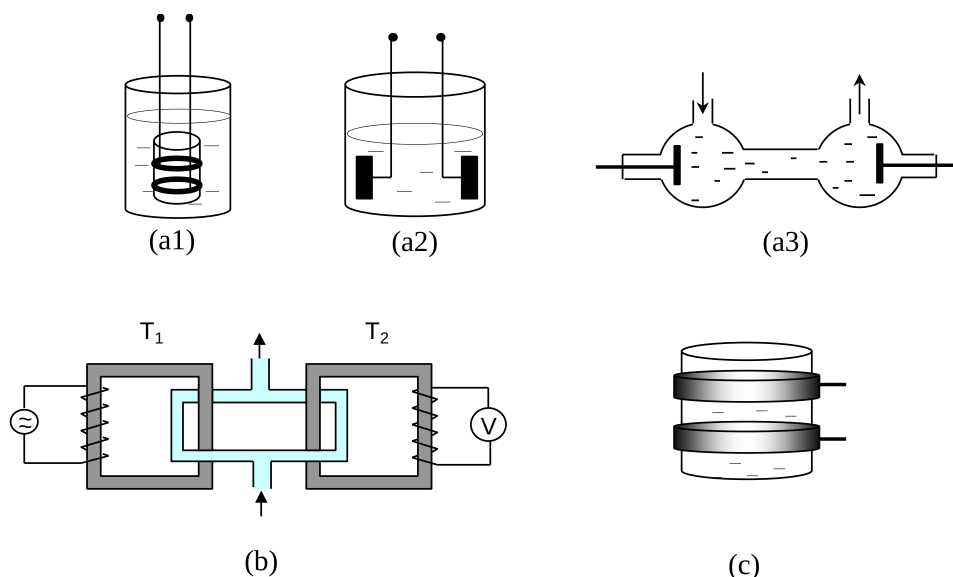


Fig. 4.4: Modele constructive de celule conductometrice: celule de imersie cu doi electrozi (a1) - (a2); celulă pentru analiza în flux (a3); celulă inductivă (b) şi celulă capacitivă (c). Săgeţile indică direcţia de curgere a soluţiei.

Conductivitatea se determină pe baza relaţiei (4.3), după determinarea experimentală a conductanţei. Constanta celulei nu este accesibilă măsurătorilor directe deoarece este dificil să se măsoare parametrii geometrici ai celulei (l şi A), dar se poate determina pe baza relaţiei (4.3) utilizând soluţii standard, pentru care conductivitatea este cunoscută cu exactitate. Primele standarde de

conductivitate au fost propuse de Kohlrausch şi constau în soluţii de KCl cu concentraţia (exprimată ca molaritate) exact cunoscută. Trebuie precizat faptul că IUPAC recomandă trei standarde primare de conductivitate, care sunt definite pe o scală de concentraţii mai puţin utilizată, scala demal (D). Din motive de ordin practic, National Institute of Standards and Technology (NIST) recomandă adoptarea unor standarde primare ale căror concentraţii să fie exprimate în mol/kg soluţie. În Tabelul 4.3 sunt prezentate valori ale conductivităţii unor soluţii standard primar de KCl la diferite temperaturi şi, de asemenea, valorile conductivităţii pentru standardele propuse de Kohlrausch.

Tabelul 4.3: Valori ale conductivităţii pentru soluţii de KCl ($S \cdot m^{-1}$) la diverse temperaturi.[1]

Temperatura, °C	Concentraţia KCl					
	0,01 mol/kg	0,1 mol/kg	1 mol/kg	0,01 mol/l	0,1 mol/l	1 mol/l
15	0,114145	1,0437	8,9900	0,1147	1,048	9,254
20	0,127303	1,1615	9,9170	0,1278	1,167	10,209
25	0,140823	1,2825	10,8620	0,1413	1,288	11,180

Metoda clasică de determinare a conductanţei utilizează o punte de tip Wheatstone (Fig. 4.5). Determinarea unei rezistenţe necunoscute cu ajutorul punţii Wheatstone (Fig. 4.5 (a)) implică modificarea rezistenţei variabile R_v până când galvanometrul G de pe ramura de circuit CD indică un curent nul. În aceste condiţii rezistenţa necunoscută R_x se calculează prin relaţia: $R_x = R_1R_2/R_v$.

Pentru a utiliza puntea Wheatstone în determinări conductometrice, aceasta trebuie adaptată în forma prezentată în Fig. 4.5 (b). Astfel, sursa de tensiune continuă se înlocuieşte cu o sursă de tensiune alternativă, iar locul galvanometrului G este luat de un detector de curent alternativ, marcat D, care poate fi un osciloscop sau un receptor telefonic sensibil. Circuitul include, pe lângă rezistenţa variabilă R_v, un condensator variabil C_v.

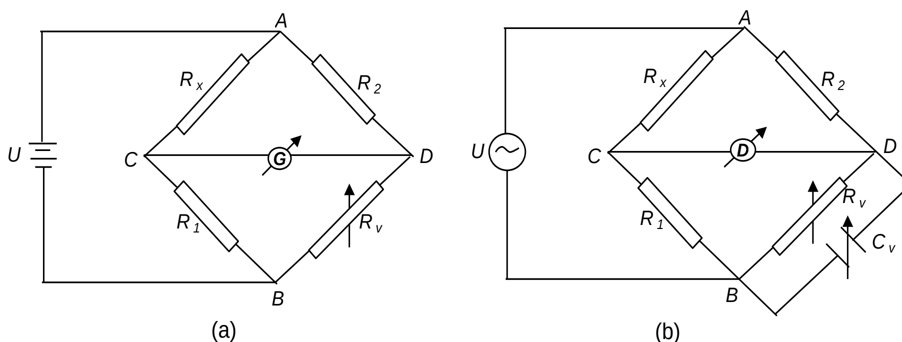


Fig. 4.5: Principiul constructiv al punţii Wheatstone de determinare a rezistenţei electrice în curent continuu (a) şi în curent alternativ (b).

[1] *Primary Standards and Standard Reference Materials for Electrolytic Conductivity*. NIST Special Publication 260-142, 2004 Ed.

O altă posibilitate de măsurare a conductanţei unei soluţii de electrolit presupune utilizarea unor instrumente de măsură specializate, numite conductometre. În prezent, s-a generalizat utilizarea conductometrelor în operaţii de rutină, determinările cu ajutorul punţii Wheatstone fiind în mare măsură abandonate sau aplicate numai pentru măsurători de mare precizie.

4.4. Aplicaţii ale metodei conductometrice

4.4.1. Analiza conductometrică directă şi controlul unor procese industriale

Determinarea concentraţiei unui analit prin măsurători conductometrice directe este limitată la probele care conţin un singur electrolit. Din acest punct de vedere, se poate afirma că metoda conductometrică are o selectivitate redusă în determinările analitice directe.

Astfel, dacă proba conţine un electrolit tare M_xA_z, conductanţa soluţiei se corelează cu concentraţia electrolitului (*c*, în mol/l) prin relaţia:

$$L = 1000 \cdot \theta \cdot c \cdot \left(x\Lambda_{M^{z+}} + z\Lambda_{A^{x-}} \right) \qquad (4.23)$$

Această relaţie de calcul se poate utiliza pentru determinări la concentraţii mici, când se aplică legea migrării independente a ionilor. Aşa cum s-a menţionat în Secţiunea 4.2, la concentraţii mari de electrolit, conductivitatea nu se mai corelează liniar cu concentraţia. Cu toate acestea, pe domenii restrânse de concentraţie se pot stabili funcţii de etalonare liniare, pe baza cărora se pot efectua determinări de analit chiar la concentraţii mari. Ca exemplu se menţionează aplicarea metodei conductometrice pentru determinarea concentraţiei acidului sulfuric în soluţii concentrate, de exemplu din domeniul 95,5 - 99,0%. Datorită acţiunii corozive a unor astfel de soluţii, se utilizează îndeosebi celule în care electrozii nu intră în contact direct cu proba (celula de tip inductiv, de exemplu).

Lipsa de selectivitate se transformă într-un avantaj atunci când se urmăreşte măsurarea conţinutului ionic total al unei probe, iar simplitatea excepţională a metodei a condus la numeroase aplicaţii practice importante, în special pentru controlul unor procese industriale sau al calităţii unor produse.

Astfel, prin metoda conductometrică se determină salinitatea apelor naturale, ca expresie a conţinutului total de săruri dizolvate.

Una din aplicaţiile importante ale metodei conductometrice ca metodă de control constă în determinarea purităţii apei, aceasta fiind, de altfel, metoda standard de evaluare a gradului de puritate a apei folosite în diverse aplicaţii industriale. De exemplu, prin determinări conductometrice se poate aprecia gradul de deionizare a apei industriale utilizate pentru generarea de aburi. În acelaşi fel se apreciază gradul de puritate a apei pure utilizate pentru producerea reactivilor chimici, în laboratoarele de analiză sau în industria componentelor electronice. Valoarea teoretică a conductivităţii apei de puritate mare, fără bioxid de carbon, este 0,055 μS/cm (rezistivitate 18 MΩ.cm), în vreme ce apa pură, conţinând bioxid de carbon atmosferic dizolvat, are o conductivitate mult mai

mare, din domeniul 0,8 - 1,2 μS/cm. Puritatea apei de uz farmaceutic este un parametru deosebit de important, care poate fi controlat, de asemenea, prin determinări conductometrice efectuate în condiţii de pH, temperatură şi presiune a bioxidului de carbon perfect controlate.

De asemenea, metoda conductometrică poate fi aplicată pentru determinarea unor substanţe gazoase, cum ar fi SO_2, CO_2, NH_3, HCl. Principiul metodei de determinare este următorul: gazul se barbotează într-o soluţie având o compoziţie chimică adecvată, astfel încât prin dizolvarea gazului să se modifice compoziţia ionică a acesteia. Variaţia conductanţei soluţiei se poate corela cu concentraţia gazului. De exemplu, pentru determinarea conţinutului de SO_2 dintr-un amestec de gaze, gazul se barbotează într-o soluţie de perhidrol, în care se produce oxidarea bioxidului de sulf, cu formare de acid sulfuric:



$$SO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

Prin disocierea ionică a acidului sulfuric:



$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$

conductanţa soluţiei de perhidrol creşte, variaţia conductanţei fiind dependentă de concentraţia bioxidului de sulf.

O altă aplicaţie importantă este determinarea oxigenului dizolvat într-o soluţie apoasă. Proba se trece printr-o coloană cu schimbători de ioni pentru a îndepărta speciile ionice prezente, apoi printr-o celulă conductometrică (celulă de referinţă) pentru a-i determina conductanţa. După citirea conductanţei iniţiale, proba se trece prin coloana de reacţie, unde oxigenul intră în reacţie cu un reactiv anume, rezultând specii ionice care modifică conductanţa probei. La ieşirea din coloană, proba se trece printr-o celulă conductometrică identică cu celula de referinţă, unde se măsoară noua valoare a conductanţei. Creşterea conductanţei se corelează cu conţinutul de oxigen din probă. Reactivul din coloana de reacţie poate fi monoxidul de azot, care reacţionează cu oxigenul astfel:



$$O_2 + 4NO + 2H_2O \rightarrow 4NO_2^- + 4H^+$$

sau reactanţi solizi (Pb, Te) sub formă de pulbere, reacţiile chimice care au loc fiind:



$$O_2 + 2Pb + 2H_2O \rightarrow 2Pb^{2+} + 4HO^-$$



$$O_2 + 4Te + 2H_2O \rightarrow 4Te^+ + 4HO^-$$

Lipsa de selectivitate face ca metoda conductometrică să fie potrivită pentru detectarea ionilor după separarea lor prin cromatografie de schimb ionic. Metoda automată de analiză bazată pe acest principiu este cunoscută sub numele de **cromatografie ionică** şi permite determinarea ionilor la concentraţii extrem de mici.

4.4.2. Analiza conductometrică indirectă

Determinările conductometrice indirecte (titrări conductometrice) sunt mult mai specifice decât cele directe, deoarece, prin alegerea adecvată a reactivului de titrare, se pot determina cu o bună precizie şi acurateţe specii chimice individuale dintr-un amestec complex.

Curba de titrare se reprezintă grafic în forma $L = f(V_a)$ sau $\lambda = f(V_a)$ şi trebuie să prezinte un punct de inflexiune uşor de identificat, care să coincidă cu punctul de echivalenţă al reacţiei de titrare. Variaţii importante în valoarea conductanţei soluţiei în jurul punctului de echivalenţă se vor înregistra dacă reacţia de titrare determină modificări semnificative în natura şi conţinutul ionic al probei. Se menţionează în acest sens, ca adecvate determinărilor conductometrice, titrările acido-bazice, de precipitare şi de complexare, deoarece aceste reacţii sunt însoţite de formarea unor compuşi care disociază ionic într-o măsură neglijabilă.

Curbele de titrare conductometrică prezintă, în general, două porţiuni liniare, care prin extrapolare, se intersectează într-un punct a cărui abscisă corespunde volumului de echivalenţă. În zona echivalenţei curba prezintă o porţiune neliniară. Apariţia acestei neliniarităţi se datorează faptului că, în acest domeniu, contribuţia la valoarea conductanţei a speciilor ionice rezultate din disocierea produsului de reacţie are o contribuţie relativ importantă la valoarea măsurată a semnalului analitic.

În continuare sunt prezentate în termeni calitativi curbele de titrare conductometrică acido-bazice şi de precipitare.

Curba de titrare conductometrică a unui acid tare va fi ilustrată prin cazul particular al titrării acidului clorhidric cu hidroxid de sodiu. Reacţia de titrare se formulează astfel:



$$H^+ + Cl^- + Na^+ + HO^- \rightarrow H_2O + Cl^- + Na^+$$

Conductanţa iniţială a probei de HCl se datorează ionilor H^+ şi Cl^-. Pe măsură ce se adaugă reactivul de titrare, o parte din ionii H^+ se combină cu ionii HO^-, producând apa – un compus puţin disociat. Ionii H^+ sunt înlocuiţi cu o cantitate echivalentă de ioni Na^+, a căror mobilitate ionică este mult mai mică decât cea a ionilor H^+ (Tabelul 4.1), deci, până la echivalenţă, conductanţa soluţiei scade. După punctul de echivalenţă, datorită excesului de reactiv de titrare, se înregistrează o creştere importantă a conductanţei în special datorită contribuţiei ionilor HO^-, care au o mobilitate mare. Astfel, dacă luăm în considerare contribuţiile individuale ale fiecărei specii ionice implicate în reacţia de titrare şi considerăm aplicabilă legea migrării independente a ionilor, rezultă că forma curbei de titrare a unei probe de acid clorhidric cu o soluţie de hidroxid de sodiu este cea din Fig. 4.6, curba 1.

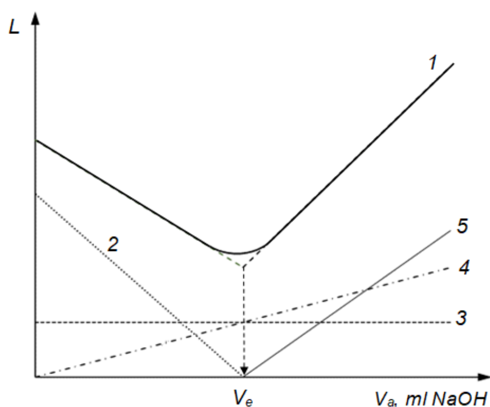


Fig. 4.6: Curba de titrare conductometrică a HCl cu NaOH (1) şi contribuţiile individuale ale ionilor H^+ (2), Cl^- (3), Na^+ (4) şi HO^- (5) la valoarea măsurată a conductanţei soluţiei. S-a neglijat efectul diluării probei pe parcursul titrării.

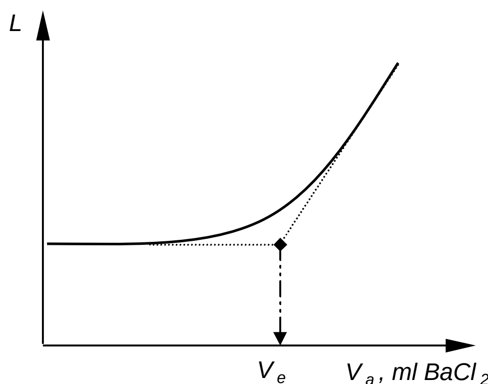
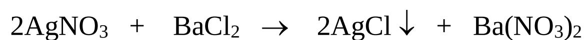


Fig. 4.7: Forma curbei de titrare la titrarea conductometrică a azotatului de argint cu clorură de bariu.

Curba de titrare în cazul unei reacţii cu formare de produs insolubil se exemplifică pentru titrarea azotatului de argint cu clorură de bariu conform reacţiei:



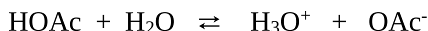
$$2AgNO_3 + BaCl_2 \rightarrow 2AgCl\downarrow + Ba(NO_3)_2$$

Se poate deduce uşor forma curbei de titrare pornind de la observaţia că unul dintre produşii de reacţie este practic nedisociabil (AgCl) iar mobilităţile ionilor de Ag^+ şi Ba^{2+} au valori apropiate (Tabelul 4.1). Alura curbei de titrare este prezentată în Fig. 4.7.

4.4.3. Aplicaţii în studiul echilibrelor chimice în soluţii de electroliţi

Metoda conductometrică îşi găseşte numeroase aplicaţii şi în cercetarea fundamentală, cum ar fi studiul unor reacţii de complexare sau precipitare sau determinarea constantelor de disociere ale unor electroliţi slabi, de natură organică sau anorganică. Ca exemplu, se prezintă determinarea conductometrică a constantei de disociere a unui acid slab.

Se consideră o soluţie apoasă de acid acetic care, ca urmare a disocierii parţiale a acidului acetic, conţine atât ioni acetat cât şi acid acetic nedisociat. Echilibrul de disociere scris în forma:



$$HOAc + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OAc^-$$

este caracterizat prin constanta de echilibru K_a, numită constantă de aciditate:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[OAc^-]}{[HOAc]} \qquad (4.24)$$

Conform definiţiei date de Arrhenius, gradul de disociere al unui electrolit aflat în soluţie diluată reprezintă fracţiunea din numărul total de moli de electrolit care a disociat. Concentraţiile speciilor ionice din soluţie se pot exprima în funcţie de gradul de disociere, α, şi de concentraţia analitică a acidului acetic, c (în mol/m^3):

$$[H_3O^+] = [OAc^-] = \alpha c \qquad (4.25)$$

$$[HOAc] = (1-\alpha)c \qquad (4.26)$$

Conductivitatea măsurată pentru o probă de acid acetic se corelează cu concentraţiile speciilor care contribuie la conducţia ionică, anume OAc^- şi H_3O^+, concentraţii exprimate prin intermediul gradului de disociere α:

$$\lambda = \alpha \cdot c \cdot \left(\Lambda_{OAc^-} + \Lambda_{H^+}\right) \qquad (4.27)$$

Pentru electroliţii foarte slabi, disocierea ionică este atât de mică, încât se poate considera sistemul ca fiind în condiţii de diluţie infinită. Ca urmare, relaţia (4.27) devine:

$$\lambda = \alpha \cdot c \cdot \Lambda_\infty \qquad (4.28)$$

Corelând această expresie cu relaţia (4.15) de definire a conductivităţii molare rezultă:

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_\infty} \qquad (4.29)$$

în care mărimea Λ_c reprezintă conductivitatea molară a soluţiei de electrolit cu concentraţia totală c.

Pe baza expresiilor (4.25) şi (4.26) şi cu ajutorul relaţiei (4.29), expresia constantei de aciditate devine:

$$K_a = \frac{(\Lambda_c / \Lambda_\infty)^2 c}{1-(\Lambda_c / \Lambda_\infty)} \qquad (4.30)$$

Această expresie are formă asemănătoare relaţiei cunoscute ca **legea diluţiei a lui Ostwald**.

Relaţia (4.30) se poate rearanja în forma expresiei:

$$\frac{1}{\Lambda_c} = \frac{c\Lambda_c}{K_a(\Lambda_\infty)^2} + \frac{1}{\Lambda_\infty} \qquad (4.31)$$

care exprimă o corelaţie liniară între termenii $1/\Lambda_c$ şi $c\Lambda_c$. Parametrii dreptei de corelaţie, (privită în forma $y = a + bx$), depind atât de constanta de aciditate cât şi de conductivitatea molară la diluţie infinită ($a = 1/\Lambda_\infty$ şi respectiv $b = 1/(K_a \Lambda_\infty^2)$). Ca urmare, constanta de aciditate este dată de expresia $K_a = a^2/b$ şi determinarea ei nu necesită cunoaşterea prealabilă a conductivităţii molare la diluţie infinită. Modelul de calcul prezentat mai sus permite calculul constantei de aciditate a acidului acetic cu o precizie de 1%, în limita concentraţiei acidului acetic de cel mult 0,03 mol/l. Existenţa unor interacţiuni electrostatice între ioni poate duce la formarea de perechi ionice, ceea ce introduce erori în determinarea gradului de disociere şi implicit a constantei de aciditate.

Probleme

---

1. *O soluţie de KCl de concentraţie 0,1 mol/l are conductivitatea λ_{KCl} = 1,2896 S/m iar rezistenţa electrică a celulei s-a măsurat ca fiind R_{KCl} = 98,6 Ω. Care este constanta celulei conductometrice?*
Cunoscând că pentru o soluţie de NaCl 0,200 mol/l s-a măsurat în aceeaşi celulă conductometrică rezistenţa electrică R_{NaCl} = 56,6 Ω, să se determine conductivitatea şi conductivitatea molară a soluţiei de NaCl.

---

2. *Rezistenţa electrică a unei soluţii saturate de AgCl este 50 Ω. Rezistenţa electrică a apei distilate (măsurată în absenţa AgCl) este 100 Ω. Constanta celulei conductometrice determinată în aceleaşi condiţii experimentale este 50 m. Calculaţi produsul de solubilitate al AgCl, cunoscând conductivităţile molare ionice pentru Ag^+ ($6,195 \cdot 10^{-3}$ $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$) şi respectiv pentru Cl^- ($7,150 \cdot 10^{-3}$ $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$).*

Bibliografie

1. Florinel-Gabriel Bănică, *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2012, Cap. 17, secţiunile 17.7.1 şi 17.7.2.
2. C. A. Vincent, *J. Chem. Educ.*, **53** (1976) 490.
3. D. G. Davis, *Conductometric Titrations*, în C. L. Wilson, D. W. Wilson (coord.), *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. IIA, Elsevier, Amsterdam, 1964, p. 174-214.
4. E. Pungor, *Oscillometry and Conductometry*, Pergamon Press, Oxford, 1965.
5. J. Holler, C. G. Enke, *Conductivity and Conductometry*, în P. T. Kissinger, W. E. Heineman (coord.), *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1996, p. 237.
6. J. Weiss, *Ion Chromatography*, VCH, Weinheim, 1995.

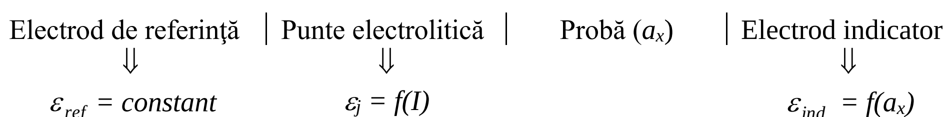
CAPITOLUL 5

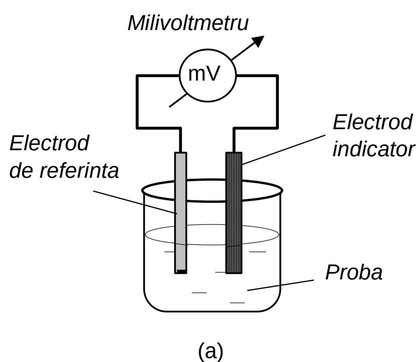
METODE POTENŢIOMETRICE DE ANALIZĂ

Metodele potenţiometrice de analiză sunt metode electrochimice bazate pe determinarea tensiunii electromotoare a unei celule electrochimice aflate în condiţii de echilibru, adică la o valoare practic nulă a curentului electric prin celulă. Aceste metode au numeroase aplicaţii atât în determinări directe cât şi în determinări indirecte (titrări potenţiometrice).

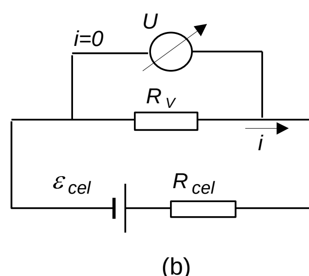
5.1. Celula electrochimică pentru determinări potenţiometrice

Celula electrochimică tipică, utilizată în determinările potenţiometrice (Fig. 5.1 (a)), se reprezintă schematic astfel:





(a)



(b)

Fig. 5.1: (a)Instalaţia experimentală pentru determinări potenţiometrice. (b)Circuitul electric echivalent al instalaţiei pentru determinarea T.E.M.

Electrodul indicator se află în contact cu proba de analizat iar potenţialul său, ε_{ind}, depinde de activitatea analitului, a_x. În secţiunile care urmează, se vor prezenta diferite tipuri şi modele de electrozi indicatori, care au fost grupaţi în două categorii principale: electrozi indicatori metalici şi electrozi indicatori cu membrană. Vor fi prezentaţi, de asemenea, senzorii potenţiometrici pentru gaze şi senzorii cu membrană biocatalitică.

Electrodul de referinţă este electrodul al cărui potenţial (ε_{ref}) este cunoscut iar valoarea lui rămâne neschimbată în timpul determinărilor, fără a fi influenţată de analit sau de alţi ioni din compoziţia probei. Convenţional, electrodul de referinţă utilizat în determinările potenţiometrice are rolul de anod. În Capitolul 3 a fost prezentat electrodul-standard de hidrogen ca electrod de referinţă primar. Aşa cum s-a precizat deja, un astfel de electrod prezintă o serie de inconveniente de natură practică, ceea ce a determinat realizarea unor electrozi de referinţă mult mai avantajoşi din acest punct de vedere. Aceşti electrozi, numiţi electrozi de referinţă secundari, sunt prezentaţi în acest capitol.

Puntea electrolitică previne contaminarea reciprocă a soluţiei interne a electrodului de referinţă şi a soluţiei de analizat. La nivelul acesteia apare potenţialul de joncţiune, ε_j, care reprezintă de fapt diferenţa dintre potenţialele de joncţiune formate la fiecare capăt al punţii electrolitice. Dacă puntea electrolitică este absentă, atunci soluţia studiată se află în contact direct cu soluţia semicelulei de referinţă şi potenţialul de joncţiune apare doar în această zonă. Potenţialul de joncţiune depinde de tăria ionică a soluţiei (I), ceea ce poate conduce la erori semnificative dacă nu se menţine sub control această mărime. În continuare, prezentarea se bazează pe ipoteza că potenţialul de joncţiune are o valoare constantă în timpul determinărilor.

Tensiunea electromotoare (T.E.M.) a celulei electrochimice este dată de ecuaţia:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{ind} - \varepsilon_{ref} + \varepsilon_j \qquad (5.1)$$

În expresia de mai sus, singura mărime variabilă şi dependentă de activitatea analitului este ε_{ind}. Aceasta este egală cu produsul dintre concentraţia analitică şi coeficientul de activitate. Dacă tăria ionică se menţine constantă, coeficientul de activitate va avea o valoare constantă şi valorile T.E.M. vor putea fi utilizate pentru calculul direct al concentraţiei, cu ajutorul unei funcţii de etalonare.

Din punct de vedere electric, instalaţia pentru măsurarea T.E.M. poate fi reprezentată prin schema echivalentă din Fig. 5.1 (b), compusă din rezistenţa proprie a instrumentului (R_v, denumită şi impedenţă internă), la care se conectează în paralel un voltmetru ideal cu rezistenţa proprie infinită, astfel încât intensitatea curentului prin instrument este nulă. Circuitul mai cuprinde o sursă de tensiune ideală, având tensiunea egală cu cea a celulei (ε_{cel}) şi un rezistor

(R_{cel}) cu rezistenţa electrică egală cu rezistenţa celulei. Tensiunea indicată (U) este egală cu căderea de tensiune pe rezistorul R_v:

$$U = iR_v = R_v \frac{\varepsilon_{cel}}{R_v + R_{cel}} = \frac{\varepsilon_{cel}}{1 + \frac{R_{cel}}{R_v}} \tag{5.2}$$

Dacă $R_v >> R_{cel}$, U reprezintă o foarte bună aproximaţie a T.E.M., ε_{cel}. De aceea, în potenţiometrie se utilizează ca instrumente de măsură milivoltmetre electronice cu rezistenţă proprie de minimum 10 MΩ. Această condiţie este critică atunci când se folosesc electrozi cu membrană, care au o rezistenţă electrică foarte mare.

Metoda compensării, utilizată în mod tradiţional pentru măsurarea T.E.M. are, în prezent, aplicaţii extrem de restrânse.

5.2. Electrozi indicatori metalici

Electrozii indicatori metalici au la bază procese de electrod cu transfer de electroni şi se clasifică în electrozi de tip metal - ion şi electrozi redox (electrozi metalici propriu-zişi).

O semicelulă (sau electrod) de tipul metal - ion se caracterizează prin aceea că metalul din care este format electrodul constituie forma redusă a cuplului redox studiat (M^{z+}/M). Metalul nu este, aşadar, inert din punct de vedere chimic. Dimpotrivă, metalul respectiv participă la reacţia electrochimică formulată mai jos:



$$M^{z+} + ze^- \rightleftarrows M_{(s)}$$

Ionul metalic M^{z+} poate participa la o serie de reacţii chimice în soluţie, ceea ce determină modificarea potenţialului de electrod în concordanţă cu efectele acestora asupra ionului M^{z+}. În funcţie de natura reacţiilor chimice cuplate cu procesul de electrod, electrozii indicatori de tipul metal-ion au fost clasificaţi în electrozi de tipul I, II sau III.

În cazul electrozilor redox, metalul din care este confecţionat electrodul este inert din punct de vedere chimic. Reacţia cu transfer de electroni constă în oxidarea sau reducerea unei specii chimice în stare dizolvată iar electrodul nu suferă o transformare chimică ci are numai rolul de suport al electronilor.

5.2.1. Electrozi metal - ion de tipul I

Ceea ce este caracteristic electrodului de tipul I este faptul că ionul metalic nu participă la nici o altă reacţie chimică în afara reacţiei de electrod. Expresia ecuaţiei lui Nernst pentru cuplul redox M^{z+}/M este:

$$\varepsilon = \varepsilon^o_{M^{z+}/M} + \frac{RT}{zF} ln a_{M^{z+}} \tag{5.3}$$

în care $a_{M^{z+}}$ este activitatea ionului M^{z+} ($a_{M^{z+}} = f_{M^{z+}}[M^{z+}]$).

Dacă se separă termenul logaritmic care conţine coeficientul de activitate şi se notează $pM = -log[M^{z+}]$, expresia ecuaţiei lui Nernst la 25 °C devine:

$$\varepsilon = \varepsilon^{f}_{M^{z+}/M} - \frac{0,0592}{z} pM \qquad (5.4a)$$

în care $\varepsilon^{f}_{M^{z+}/M}$ este potenţialul formal. Această relaţie este funcţia de etalonare a unui electrod de tipul I în condiţiile în care tăria ionică a soluţiei este menţinută la o valoare constantă.

Reprezentarea grafică a funcţiei de etalonare în forma $\varepsilon = f(pM)$ este o dreaptă a cărei ecuaţie se formulează astfel: $\varepsilon = \varepsilon_0 + S \cdot pM$. Parametrii caracteristici dreptei de etalonare sunt panta, *S*, şi ordonata la origine, ε_0. Panta reprezintă sensibilitatea sau răspunsul electrodului. Valoarea sa teoretică este, conform relaţiei (5.4), egală cu - *0,0592/z* V per unitate *pM* (la 25 °C). Uneori, panta reală este mai mică decât cea teoretică. Atunci când panta dreptei $\varepsilon = f(pM)$ este în concordanţă cu relaţia lui Nernst (rel. (5.4a)) electrodul are răspuns nernstian. Ordonata la origine reprezintă potenţialul formal $\varepsilon^{f}_{M^{z+}/M}$.

Cei mai utilizaţi electrozi metalici de tipul I sunt electrozii Ag|Ag^{+}, Hg|Hg_2^{2+}, Hg|Hg^{2+} şi Cu|Cu^{2+}, deoarece răspunsul lor este riguros nernstian şi reproductibil. Funcţionarea electrozilor de tipul I conform funcţiei de etalonare descrise mai sus este deseori perturbată datorită unor reacţii secundare, a unor defecte în structura cristalină a metalului sau a prezenţei unui film de oxid la suprafaţa metalului. Preîntâmpinarea unor reacţii secundare la suprafaţa electrozilor metalici se face prin realizarea de electrozi micşti sub forma amestecului de două metale. Un exemplu în acest sens este electrodul (Zn + Cd)|Zn^{2+}, care funcţionează cu răspuns nernstian pentru determinarea Zn^{2+} şi care este mult mai stabil decât electrodul Zn|Zn^{2+}.

Se pot realiza electrozi indicatori pentru metale tranziţionale sau pentru metalele alcaline prin dizolvarea metalului respectiv în mercur, cu formare de amalgam.

În astfel de cazuri, reacţia de electrod se formulează astfel:



$$M^{z+} + ze^{-} + Hg \rightleftarrows M(Hg)$$

Ecuaţia lui Nernst pentru un electrod de amalgam include activitatea metalului dizolvat în mercur ($a_{M(Hg)}$) iar potenţialul standard are o valoare specifică, diferită de cea a cuplului redox ion metalic-metal solid:

$$\varepsilon = \varepsilon^{o}_{M^{z+}/M(Hg)} + \frac{RT}{zF} ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M(Hg)}} \qquad (5.4b)$$

5.2.2. Electrozi metal - ion de tipul II

În cazul unui electrod metalic de tipul II, ionul metalic (reprezentând forma oxidată a cuplului redox M^{z+}/M) participă simultan la o reacţie chimică cu formarea unui compus greu solubil sau a unei combinaţii complexe foarte stabile (MX_n^{z-n}). Concentraţia anionului X^- poate fi modificată în mod controlat şi independent, prin adaosul unor săruri solubile conţinând acest anion, ceea ce determină modificarea corespunzătoare a potenţialului de electrod.

Ca exemple de electrozi de tipul II se pot menţiona următorii: $Ag|AgCl|Cl^-$; $Hg|Hg_2Cl_2|Cl^-$; $Hg|Hg_2SO_4|SO_4^{2-}$; $Hg|HgY^{2-}, Y^{4-}$, unde Y^{4-} este anionul derivat de la EDTA. Primele trei exemple ilustrează electrozii cu răspuns pentru un anion cu care cationul metalic formează un **compus greu solubil**. Ultimul exemplu reprezintă electrozii al căror potenţial depinde de concentraţia unui ligand, care formează cu ionul metalic o **combinaţie complexă solubilă**. În continuare, se va deduce funcţia de etalonare pentru o serie de electrozi metal - ion de tipul II.

a) Electrodul de $Ag|AgCl|Cl^-$

Electrodul de argint–clorură de argint constă dintr-un fir de argint imersat într-o soluţie saturată cu clorură de argint (compus greu solubil, având produsul de solubilitate K_s = 1,7·10^-10 la 25°C). Soluţia conţine, de asemenea, o clorură uşor solubilă. Cantitatea de ioni Cl^- provenită din disocierea clorurii de argint este neglijabilă în comparaţie cu cea provenită din disocierea clorurii solubile. Ionul Ag^+ din soluţie participă la următoarea reacţie cu schimb de electroni:

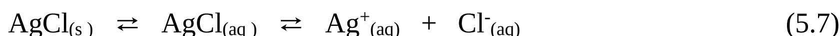


$$Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag_{(s)} \quad (5.5)$$

Conform ecuaţiei lui Nernst, potenţialul de electrod al cuplului redox Ag/Ag^+ la 25°C este:

$$\varepsilon = \varepsilon^f_{Ag^+/Ag} + 0{,}0592 log[Ag^+] \quad (5.6)$$

În afara reacţiei (5.5), în sistem are loc reacţia de disociere a clorurii de argint, aflate în stare solidă:



$$AgCl_{(s)} \rightleftarrows AgCl_{(aq)} \rightleftarrows Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \quad (5.7)$$

În condiţii de echilibru, concentraţiile ionilor rezultaţi din disocierea clorurii de argint sunt corelate prin expresia produsului de solubilitate $K_s = [Ag^+]\cdot[Cl^-]$, care are o valoare constantă la o temperatură anumită. Rezultă că se poate modifica concentraţia ionilor de argint prin schimbarea concentraţiei ionilor Cl^-, conform relaţiei:

$$[Ag^+] = K_s/[Cl^-] \quad (5.8)$$

Dacă aceasta se substituie în ecuaţia (5.6) rezultă:

$$\varepsilon = \varepsilon^f_{Ag^+/Ag} + 0{,}0592 log K_s - 0{,}0592 log[Cl^-]$$

sau

$$\varepsilon = \varepsilon^f_{AgCl/Ag} - 0{,}0592 log[Cl^-] \qquad (5.9)$$

S-a notat prin $\varepsilon^f_{AgCl/Ag}$ potenţialul formal al cuplului redox AgCl/Ag:

$$\varepsilon^f_{AgCl/Ag} = \varepsilon^f_{Ag^+/Ag} + 0{,}0592 log K_s \qquad (5.10)$$

Relaţia (5.9) poate fi scrisă şi în forma $\varepsilon = f(pCl)$, unde $pCl = -log[Cl^-]$:

$$\varepsilon = \varepsilon^f_{AgCl/Ag} + 0{,}0592 pCl \qquad (5.11)$$

Rezultă că potenţialul unui electrod de tipul II este o funcţie liniară de logaritmul concentraţiei anionului X^-, care participă la formarea compusului greu solubil MX. Potenţialul electrodului variază cu 0,0592 V atunci când concentraţia anionului se modifică de 10 ori (ceea ce înseamnă că logaritmul concentraţiei variază cu o unitate). Această corelaţie stă la baza determinării analitice a anionului X^- cu ajutorul electrodului de tipul II corespunzător.

În mod similar, se poate descrie şi funcţionarea electrozilor de Ag cu răspuns pentru anionii Br^-, I^-, S^{2-}, RS^-, SCN^-.

b) Electrodul de Hg│Hg_2Cl_2│Cl^-

Un astfel de electrod constă dintr-un amestec de mercur şi clorură mercuroasă solidă, în contact cu soluţia unei cloruri. Reacţia de electrod corespunzătoare este:

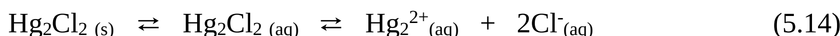


$$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftarrows 2Hg_{(l)} \qquad (5.12)$$

iar ecuaţia lui Nernst, care descrie potenţialul de electrod, este de forma:

$$\varepsilon = \varepsilon^f_{Hg_2^{2+}/Hg} + \frac{RT}{2F} ln[Hg_2^{2+}] \qquad (5.13)$$

Soluţia este saturată cu calomel (Hg_2Cl_2), care disociază conform reacţiei:



$$Hg_2Cl_{2\,(s)} \rightleftarrows Hg_2Cl_{2\,(aq)} \rightleftarrows Hg_2^{2+}{}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)} \qquad (5.14)$$

Concentraţiile de echilibru îndeplinesc condiţia $K_s = [Hg_2^{2+}]\cdot[Cl^-]^2$. Ca urmare, rezultă următoarea expresie a potenţialului electrodului de calomel la 25°C:

$$\varepsilon = \varepsilon^f_{Hg_2Cl_2/Hg} - 0{,}0592 log[Cl^-] \qquad (5.15)$$

unde s-a notat prin $\varepsilon^{f}_{Hg_2Cl_2/Hg}$ expresia:

$$\varepsilon^{f}_{Hg_2Cl_2/Hg} = \varepsilon^{f}_{Hg_2^{2+}/Hg} + 0{,}0296 \log K_s \qquad (5.16)$$

Răspunsul acestui electrod este nernstian în raport cu concentraţia anionului Cl^-, sensibilitatea determinărilor fiind 0,0592 V/unitate pCl (la 25°C).

c) Electrodul de mercur/complexonat mercuric

Structura unei astfel de semicelule se simbolizează astfel:



$Hg \mid HgY^{2-}, Y^{4-}$

Y^{4-} reprezintă anionul acidului etilendiaminotetraacetic (EDTA), cunoscut pentru aplicaţiile sale analitice în titrările complexonometrice. Acesta formează cu ionul mercuric o combinaţie complexă extrem de stabilă, cu constanta de stabilitate $\beta_{HgY^{2-}}$ = 6,3·10^{21}. Reacţia de electrod decurge astfel:



$$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Hg_{(l)} \qquad (5.17)$$

iar potenţialul de electrod este, conform ecuaţiei lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^{f}_{Hg^{2+}/Hg} + \frac{RT}{2F} \log [Hg^{2+}] \qquad (5.18)$$

Dacă în soluţia conţinând ionul Y^{4-} se află o cantitate relativ mică de ioni Hg^{2+}, se formează combinaţia complexă HgY^{2-}, conform reacţiei:



$$Hg^{2+} + Y^{4-} \rightleftarrows HgY^{2-} \qquad (5.19)$$

Constanta de stabilitate a complexului este definită astfel:

$$\beta_{HgY^{2-}} = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}] \cdot [Y^{4-}]} \qquad (5.20)$$

Se explicitează concentraţia ionului Hg^{2+} din relaţia (5.20) şi se substituie în (5.18). Rezultă astfel următoarea expresie, valabilă la temperatura de 25°C:

$$\varepsilon = \varepsilon^{f}_{HgY^{2-}/Hg} - \frac{0{,}0592}{2} \log [Y^{4-}] \qquad (5.21)$$

unde:

$$\varepsilon^{f}_{HgY^{2-}/Hg} = \varepsilon^{f}_{Hg^{2+}/Hg} - \frac{0{,}0592}{2} \log \beta_{HgY^{2-}} + \frac{0{,}0592}{2} \log [HgY^{2-}] \qquad (5.22)$$

Datorită valorii foarte mari a constantei de stabilitate, concentraţia complexului HgY^{2-} este mult mai mare decât cele ale ionilor Hg^{2+} şi Y^{4-} liberi. Ca urmare, ultimul termen din relaţia (5.22) variază în mod neglijabil când

concentraţia ligandului Y^{4-} variază între anumite limite iar potenţialul formal, definit de relaţia (5.22) este, cu o bună aproximaţie, constant. Rezultă că potenţialul de electrod depinde numai de concentraţia ligandului Y^{4-}. Expresia (5.21) se poate scrie şi în forma:

$$\varepsilon = \varepsilon^{f}_{HgY^{2-}/Hg} + 0{,}0296\,pY \qquad (5.23)$$

unde $pY = -log[Y^{4-}]$. Relaţia (5.23) reprezintă funcţia analitică care descrie funcţionarea electrodului indicator al ionului Y^{4-} de tipul $Hg_{(l)}|HgY^{2-}, Y^{4-}$. Panta dreptei de calibrare în forma $\varepsilon = f(pY)$ este de 0,0296 V/unitate *pY*, la 25°C (Fig. 5.2).

Un electrod de acest tip poate fi utilizat pentru a urmări variaţia concentraţiei EDTA în cursul determinărilor de ioni metalici prin titrare complexonometrică. În mod asemănător se pot concepe electrozi indicatori pentru alţi liganzi.

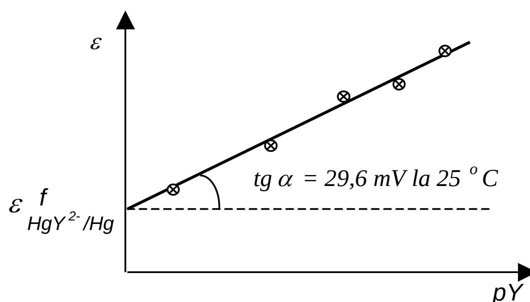


Fig. 5.2: Dreapta de calibrare pentru un electrod indicator al ligandului Y^{4-} ($tg\ \alpha = \Delta\varepsilon/\Delta pY$).

d) Electrozii de tipul II ca electrozi de referinţă

După cum s-a menţionat în Secţiunea 3.3.2, electrodul-standard de hidrogen este electrodul de referinţă primar, adoptat în mod convenţional pentru a defini originea scalei potenţialelor de electrod. Datorită unor dificultăţi de ordin practic, utilizarea acestui electrod este limitată, fiind preferaţi electrozii de referinţă secundari, realizaţi pe baza unor electrozi metal-ion de tipul II.

Cei mai utilizaţi electrozi de referinţă secundari sunt electrozii de argint/clorură de argint (Ag|AgCl|KCl(*c*)) şi electrodul de calomel ($Hg|Hg_2Cl_2|KCl(c)$). Potenţialul unui electrod de acest tip este determinat de concentraţia anionului Cl^- dar este, totodată, dependent de temperatură (Tabelul 5.1).

Electrodul de calomel (Fig. 5.3 (a)) constă dintr-un tub de sticlă sau material plastic, cu lungime de 5 – 15 cm şi diametrul de 0,5 – 1 cm, în care se află soluţia de KCl. În interior se află un alt tub, umplut cu o pastă compusă din Hg, Hg_2Cl_2 şi KCl, care comunică cu soluţia de KCl printr-un mic orificiu.

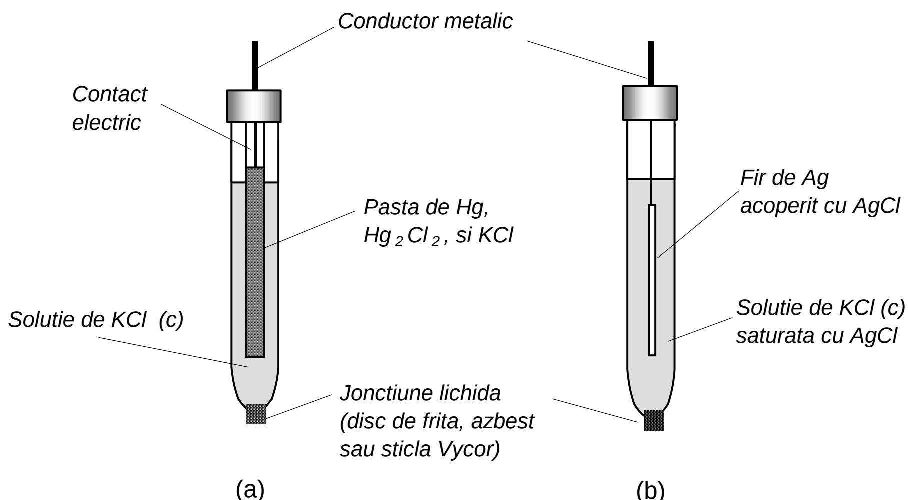


Fig. 5.3: Electrozi de referinţă secundari: (a) electrodul de calomel; (b) electrodul de argint/clorură de argint.

Contactul între soluţia internă şi soluţia studiată se realizează printr-o joncţiune lichidă.

Joncţiunea poate fi un disc din material poros, un fir de azbest sau poate fi constituită din contactul a două suprafeţe de sticlă rugoasă (şlif). Dacă este necesar, se poate evita contactul probei cu soluţia internă de KCl, prin utilizarea unui electrod de referinţă cu joncţiune dublă. Acesta cuprinde o punte electrolitică compusă din săruri care nu interacţionează cu componenţii probei.

Electrodul de calomel saturat (ECS) este frecvent folosit în aplicaţii practice. Utilizarea acestui electrod trebuie să se facă cu precauţiune atunci când temperatura probelor poate suferi variaţii mari în timp, deoarece are un coeficient de variaţie cu temperatura mare, timpul de răspuns la variaţiile de temperatură este mare şi nu se poate utiliza la temperaturi mai mari de 60°C datorită descompunerii chimice a calomelului.

Tabelul 5.1: Valori ale potenţialelor electrozilor Ag|AgCl|KCl(sat) şi Hg|Hg_2Cl_2|KCl(*c*), exprimate în volţi faţă de ESH.

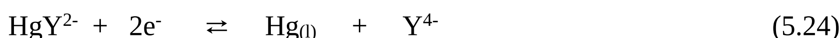
Temperatura, °C	Ag|AgCl|KCl(sat)	Hg|Hg_2Cl_2|KCl(*c*)		
		c = 0,1 mol/l	*c = 3,5 mol/l*	sol. KCl saturată
15	0,209	0,3362	0,254	0,2511
20	0,204	0,3359	0,252	0,2479
25	0,199	0,3356	0,250	0,2444
30	0,194	0,3351	0,248	0,2411

Electrodul de referinţă argint/clorură de argint (Fig. 5.3 (b)) se aseamănă, din punct de vedere constructiv, cu electrodul de calomel. Are avantajul că se poate prepara cu uşurinţă şi funcţionează normal chiar şi la temperaturi mai mari de 70°C. Utilizarea sa trebuie să se facă cu precauţiune atunci când proba conţine unele componente (de exemplu proteine) care pot reacţiona cu ionii de argint în zona joncţiunii lichide, ceea ce conduce la blocarea acesteia.

5.2.3. Electrozi metal - ion de tipul III

Un electrod indicator metal - ion de tipul III este format dintr-un metal (M) în contact cu soluţia unui ligand care formează un complex foarte stabil cu ionul M^{z+}. Soluţia conţine încă un cation, capabil de a fi complexat de acelaşi ligand. Dacă se îndeplinesc anumite condiţii, potenţialul de electrod va fi determinat de concentraţia celui de-al doilea ion metalic.

Pentru exemplificare, se consideră un electrod de mercur aflat într-o soluţie care conţine complexul HgY^{2-}. Pentru cuplul redox HgY^{2-} / $Hg_{(l)}$ se formulează reacţia:



$$HgY^{2-} + 2e^- \rightleftarrows Hg_{(l)} + Y^{4-} \quad (5.24)$$

Expresia potenţialului de electrod, dedusă conform Secţiunii 5.2.2 c), este:

$$\varepsilon = \varepsilon^f_{HgY^{2-}/Hg} + \frac{0,0592}{2} pY \quad (5.25)$$

Dacă soluţia conţine şi ionul Ca^{2+}, acesta va reacţiona, la rândul său, cu ligandul, conform reacţiei (5.26):



$$Ca^{2+} + Y^{4-} \rightleftarrows CaY^{2-} \quad (5.26)$$

Constanta de echilibru a acestei reacţii este definită prin relaţia (5.27):

$$\beta_{CaY^{2-}} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] \cdot [Y^{4-}]} \quad (5.27)$$

Datorită reacţiei (5.26), concentraţia ligandului liber scade iar potenţialul electrodului de mercur se modifică în mod corespunzător. Expresia matematică a acestui efect se obţine dacă, în ecuaţia (5.25), se substituie concentraţia speciei $[Y^{4-}]$ prin expresia dedusă din (5.27). Rezultă astfel:

$$\varepsilon = k - \frac{0,0592}{2} pCa \quad (5.28)$$

unde s-a notat cu *k* mărimea:

$$k = \varepsilon^f_{HgY^{2-}/Hg} - \frac{0,0592}{2} log \frac{[CaY^{2-}]}{\beta_{CaY^{2-}}}$$

Pentru a se păstra constantă mărimea k, se adaugă complexonat de calciu soluţiilor etalon şi probelor, astfel încât să se îndeplinească condiţia $[CaY^{2-}]$ = *const.*

După cum se observă din relaţia (5.28), electrodul de tipul III poate funcţiona ca electrod indicator pentru ionul Ca^{2+} sau orice alt cation care formează cu ligandul Y^{4-} complecşi mai puţin stabili decât HgY^{2-}.

5.2.4. Electrozi redox

5.2.4.1. Potenţialul de electrod pentru un electrod redox

Un electrod metalic confecţionat dintr-un material conductor inert (Au, Pt, Pd, C) poate funcţiona ca electrod indicator, al cărui potenţial se corelează cu concentraţiile speciilor solubile, implicate în reacţia electrochimică. Astfel, potenţialul unui electrod de platină, aflat într-o soluţie conţinând cuplul redox Ox/Red în stare de echilibru, se corelează cu concentraţiile acestor două specii prin intermediul ecuaţiei lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^{o}_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \qquad (5.29)$$

în care n este numărul electronilor transferaţi între speciile Ox şi Red. Acest electrod se simbolizează Pt | Ox, Red iar potenţialul corespunzător se numeşte **potenţial redox**. Relaţia (5.29) se aplică numai în cazul cuplurilor redox cu caracter reversibil.

Electrodul este inert din punct de vedere chimic, adică nu participă la reacţia redox, având numai rolul de suport al electronilor transferaţi în cursul reacţiei redox. Dacă tăria ionică a soluţiei este menţinută la o valoare constantă pe parcursul determinărilor, relaţia (5.29) se transpune în forma:

$$\varepsilon = \varepsilon^{f}_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} ln \frac{[Ox]}{[Red]} \qquad (5.30)$$

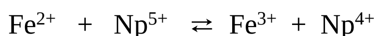
Se observă că potenţialul unui astfel de electrod depinde de raportul concentraţiilor speciilor Ox şi Red. Ca urmare, electrodul redox nu permite determinarea directă a concentraţiilor individuale. Electrozii de acest tip îşi găsesc însă numeroase aplicaţii în determinări indirecte (titrările redox), în care reacţia de titrare implică participarea a două cupluri redox:



$$Ox_1 + Red_2 \rightleftarrows Red_1 + Ox_2 \qquad (5.31)$$

În cazul cuplurilor redox pentru care interconversia Ox/Red şi Red/Ox se produce cu viteză mică, ecuaţia lui Nernst nu mai descrie corect potenţialul electrodului respectiv. O astfel de comportare se întâlneşte în cazul cuplului Np^{5+}/Np^{4+}, al centrilor redox din molecule organice sau al cuplurilor redox din medii biologice, cum sunt, de exemplu, metaloproteinele. Determinarea potenţialului redox standard pentru astfel de cupluri nu se poate face direct ci se recurge la **metoda mediatorului redox.** Această metodă presupune introducerea

în soluţie a unui al doilea cuplu redox, având comportare reversibilă (de exemplu Fe^{3+}/Fe^{2+}) şi denumit mediator. Pentru cazul particular al cuplului redox Np^{5+}/Np^{4+}, reacţia care are loc în prezenţa mediatorului Fe^{3+}/Fe^{2+} este:



$$Fe^{2+} + Np^{5+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Np^{4+}$$

După atingerea echilibrului chimic (la un interval de timp de ordinul minutelor sau orelor), potenţialul unui electrod metalic inert imersat în această soluţie va fi în conformitate cu ecuaţia lui Nernst, formulată în raport cu cuplul redox Fe^{3+}/Fe^{2+}:

$$\varepsilon_{eq} = \varepsilon^{f}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{F} ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad (5.32)$$

Deoarece sistemul în ansamblu este în echilibru, concentraţiile formelor Np^{5+} şi Np^{4+} sunt, de asemenea, în concordanţă cu ecuaţia lui Nernst:

$$\varepsilon_{eq} = \varepsilon^{f}_{Np^{5+}/Np^{4+}} + \frac{RT}{F} ln \frac{[Np^{5+}]}{[Np^{4+}]} \qquad (5.33)$$

În aceste condiţii, se determină gradul de transformare a speciei Fe^{2+} printr-o metodă diferită (de exemplu prin metoda spectrofotometrică). Pe baza stoechiometriei reacţiei redox de mai sus, se determină concentraţiile la echilibru ale speciilor Fe^{3+}, Np^{5+} şi Np^{4+}. În final, cu ajutorul relaţiilor (5.32) şi (5.33) se poate calcula potenţialul formal al cuplului Np^{5+}/Np^{4+} ($\varepsilon^{f}_{Np^{5+}/Np^{4+}}$):

$$\varepsilon^{f}_{Np^{5+}/Np^{4+}} = \varepsilon^{f}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{F} ln \frac{[Fe^{3+}] \cdot [Np^{4+}]}{[Fe^{2+}] \cdot [Np^{5+}]} \qquad (5.34)$$

Potenţialul redox reprezintă un indicator de calitate pentru aprecierea stării apei potabile sau a gradului de poluare al apelor naturale, reflectând proprietăţile oxido-reducătoare ale mediului respectiv. De asemenea, potenţialul redox este un important parametru de proces în diverse aplicaţii industriale, ca, de exemplu, tratarea apelor reziduale, realizarea de acoperiri galvanice sau în biotehnologie.

Pentru a determina potenţialul redox al unei soluţii se utilizează o celulă electrochimică constituită dintr-un electrod de referinţă şi un electrod indicator (realizat dintr-un metal inert, Au sau Pt). De asemenea, în celulă se include un senzor de temperatură iar T.E.M. se măsoară cu un milivoltmetru cu impedanţa de intrare mare. Datorită aplicaţiilor practice ale acestui tip de măsurători, s-au realizat celule electrochimice care includ şi un senzor de temperatură.

Etalonarea celulei electrochimice se realizează cu ajutorul unor soluţii standard, al căror potenţial redox este cunoscut cu exactitate, cum sunt soluţiile tampon saturate cu chinhidronă. Potenţialul redox al unor astfel de soluţii este determinat de pH (482 mV la pH 4; 285 mV, la pH 7 şi 25 ºC)

5.2.4.2. Electrozi redox pentru determinarea pH-ului

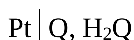
Atunci când un sistem redox implică participarea ionilor hidroniu, potenţialul redox al cuplului respectiv va depinde de pH iar determinarea potenţialului redox permite măsurarea pH-ului. Acest fapt este ilustrat în continuare prin două exemple consacrate, care evidenţiază posibilitatea de a determina activitatea ionului H_3O^+ cu ajutorul electrozilor metalici pentru sisteme redox: electrodul de hidrogen şi electrodul de chinhidronă.

Electrodul de chinhidronă constă dintr-un fir de platină sau aur imersat într-o soluţie saturată cu chinhidronă (amestec echimolecular de chinonă (Q) şi hidrochinonă (H_2Q)). La dizolvare se stabilesc următoarele echilibre:



$$Q\cdot H_2Q_{(s)} \rightleftarrows Q\cdot H_2Q_{(aq)} \rightleftarrows Q_{(aq)} + H_2Q_{(aq)} \quad (5.35)$$

Acest electrod se reprezintă schematic astfel:



$$Pt \mid Q, H_2Q$$

Reducerea chinonei conduce, într-o primă etapă, la formarea dianionului Q^{2-}:



$$Q + 2e^- \rightleftarrows Q^{2-} \quad (5.36)$$

În prezenţa ionilor H^+, forma Q^{2-} poate participa la următorul echilibru acido-bazic:



$$Q^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows H_2Q \quad (5.37)$$

Prin însumarea ecuaţiilor chimice (5.36) şi (5.37) rezultă reacţia totală, formulată astfel:



$$Q + 2e^- + 2H^+ \rightleftarrows H_2Q \quad (5.38)$$

Potenţialul de electrod va fi determinat de cuplul redox Q/H_2Q, conform relaţiei:

$$\varepsilon = \varepsilon_{Q/H_2Q} + \frac{RT}{2F} ln \frac{a_Q \cdot a_{H^+}^2}{a_{H_2Q}} \quad (5.39)$$

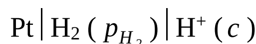
Concentraţiile speciilor Q şi H_2Q se pot considera constante, datorită prezenţei unui exces de chinhidronă solidă, în condiţiile în care disocierea acido-bazică a hidrochinonei nu este importantă (pH < 8). Ca urmare, relaţia (5.39) se poate reformula astfel:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - b \cdot pH \quad (5.40)$$

Această ultimă relaţie indică faptul că potenţialul electrodului metalic se corelează cu concentraţia ionilor de hidroniu, şi reprezintă funcţia de etalonare a electrodului de chinhidronă funcţionând ca senzor de pH.

Electrodul de chinhidronă funcţionează conform tratării de mai sus în domeniul de pH 2 – 8. La pH > 8 sau în medii cu tăria ionică ridicată, determinările sunt afectate de erori (eroare alcalină, respectiv salină). Cu anumite precauţiuni, electrodul de chinhidronă se poate utiliza şi în unele medii oxidante, deoarece chinhidrona este un agent reducător slab.

Electrodul de hidrogen a fost descris în cadrul secţiunii 3.3.2 din perspectiva aplicaţiilor sale ca electrod de referinţă-standard. Acest electrod se reprezintă schematic astfel:



$$\mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{H_2}\,(p_{H_2})\,|\,\mathrm{H^+}\,(c)$$

Electrodul metalic poate fi confecţionat dintr-un metal cu proprietăţi catalitice (Pt sau Pd). Funcţionarea sa ca electrod indicator al ionului de hidroniu se justifică prin relaţia (3.20), care, în condiţiile menţinerii presiunii hidrogenului la o valoare constantă, are forma următoare:

$$\varepsilon = k + \frac{RT}{F} ln a_{H^+} \qquad (5.41)$$

k este un termen constant, egal cu $-\frac{RT}{F} ln\, p_{H_2}^{1/2}$. Relaţia (5.41) este funcţia de etalonare a electrodului de hidrogen ca electrod indicator al ionilor de hidroniu. Dacă presiunea parţială a hidrogenului se menţine la valoarea constantă de 1 atm, se obţine următoarea expresie a funcţiei de etalonare:

$$\varepsilon = -b \cdot pH \qquad (5.42)$$

La 25°C, panta dreptei de etalonare în coordonate $\varepsilon - pH$ este:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta pH} = -0{,}0592 V \qquad (5.43)$$

Electrodul de hidrogen se caracterizează prin precizie foarte bună, valoare mare a pantei, accesibilitate pe întreg domeniul de pH şi posibilitate de a fi utilizat atât în medii apoase cât şi în medii neapoase. Principalele limitări sunt legate de imposibilitatea utilizării în soluţii care conţin substanţe cu caracter reducător, necesitatea de a utiliza hidrogen gazos de înaltă puritate şi de a asigura saturarea cu hidrogen a probei analizate prin barbotarea acesteia cu gaz timp îndelungat.

5.3. Electrozi indicatori cu membrană[1]

Spre deosebire de electrozii indicatori metalici, care au la bază procese cu transfer de sarcină, electrozii cu membrană funcţionează pe baza proceselor de

[1] Florinel-Gabriel Bănică, *Potentiometric Sensors*, în "*Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*", Wiley, 2012, p. 165.

transfer de ioni la interfaţa dintre soluţie şi o membrană care prezintă afinitate pentru ionul determinat.

Membranele utilizate la construcţia acestor electrozi pot fi solide (cristaline sau necristaline) sau lichide. Primul (şi mult timp, singurul) electrod cu membrană a fost electrodul cu membrană de sticlă pentru determinarea pH-ului, adoptat în practica de laborator după 1930, şi denumit pe scurt "electrod de sticlă". În ultimii 40 de ani au fost inventaţi un mare număr de electrozi cu membrană, specifici pentru diverşi ioni pozitivi sau negativi. Aceştia au format o categorie aparte, cea a electrozilor ion-selectivi. În cele ce urmează, se va prezenta o descriere detaliată a electrodului de sticlă, structura şi funcţionarea lui fiind, în mare măsură, tipică pentru electrozii ion-selectivi.

5.3.1. Electrodul cu membrană de sticlă pentru determinarea pH-ului

5.3.1.1. Structura şi proprietăţile membranei de sticlă

Membrana de sticlă utilizată pentru determinări de pH are o compoziţie chimică specială. De exemplu, sticla Corning 0150 este constituită în principal din Na_2O 22%, CaO 6% şi SiO_2 72%. În interstiţiile reţelei tridimensionale a sticlei se află cationi care asigură neutralitatea electrică a reţelei.

Una dintre caracteristicile de bază ale acestei sticle este higroscopicitatea. Hidratarea membranelor de sticlă utilizate ca senzori de pH se realizează prin menţinerea membranei în contact cu o soluţie apoasă slab acidă, rezultând astfel un strat superficial, puternic hidratat. Simultan, o parte din ionii de sodiu din stratul superficial vor fi substituiţi, printr-un proces de schimb ionic, cu ioni de hidrogen, proveniţi din soluţie:



$$-SiO^-)Na^+_{St} + H^+_{Sol} \rightleftarrows -SiO^-)H^+_{St} + Na^+_{Sol} \qquad (5.44)$$

Constanta de echilibru a acestui proces este atât de mare încât suprafaţa membranei de sticlă constă, în mare parte, dintr-un gel de acid silicic. Grosimea acestui strat este de ordinul 10^{-4} mm. În interiorul membranei, structura sticlei nu se modifică în urma contactului cu soluţia.

Atunci când membrana de sticlă se imersează într-o soluţie, la nivelul celor două interfeţe membrană/soluţie au loc procese de transfer de ioni, care pot fi exprimate astfel:



$$-SiO^-)_{St} + H^+_{Sol} + X^-_{Sol} \rightleftarrows -SiO^-)H^+_{St} + X^-_{Sol} \qquad (5.45)$$

În consecinţă, va apare un exces de grupări anionice la nivelul fiecăreia din cele două interfeţe (Fig. 5.4). Cantitatea de electricitate astfel acumulată depinde de concentraţia ionilor de hidrogen din soluţie. Cu cât aceasta este mai mică, cu atât va fi mai mare numărul de grupări negative în zona interfacială.

Rezultă, aşadar, că densitatea de sarcini electrice în stratul superficial al membranei este determinată de pH-ul soluţiei cu care acesta este în contact. Pentru a utiliza în scopuri practice această proprietate, se recurge la măsurarea diferenţei de potenţial electric între cele două feţe ale membranei, cu condiţia ca acestea să fie în contact cu soluţii diferite (Fig. 5.4). Diferenţa de potenţial astfel

determinată se numeşte **potenţial de membrană**, notat ε_m. Pentru a măsura potenţialul de membrană, se introduce în fiecare din cele două soluţii câte un electrod de referinţă iar aceştia se conectează la un instrument pentru măsurarea tensiunii electrice. O astfel de măsurătoare presupune existenţa unui curent electric (extrem de mic) în circuit. De aceea, sticla din care este confecţionată membrana trebuie să fie extrem de subţire (grosimea sub 1 mm) şi să aibă o anumită conductivitate electrică. Conductivitatea electrică a sticlei este asigurată de deplasarea cationilor Na^+ în interiorul membranei.

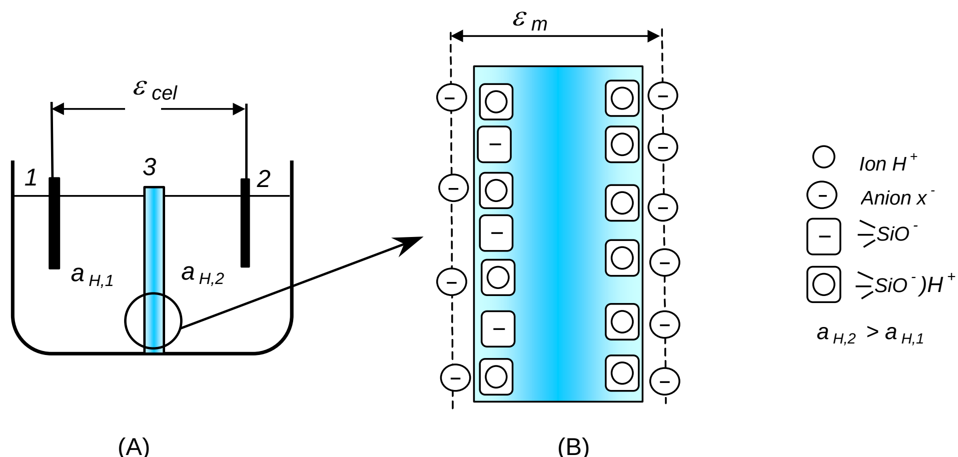


Fig. 5.4: (A) Celulă electrochimică cu membrană indicatoare pentru pH: 1 şi 2 – electrozi de referinţă; 3 – membrana de sticlă. (B) Separarea sarcinilor electrice la interfaţa membrană - soluţie.

5.3.1.2. Principiul de funcţionare a membranei de sticlă ca senzor de pH

Tensiunea electromotoare a celulei electrochimice din Fig. 5.4 este dată de relaţia:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{ref,2} - \varepsilon_{ref,1} + \varepsilon_m \qquad (5.46)$$

în care ε_m este potenţialul de membrană iar $\varepsilon_{ref,1}$ şi $\varepsilon_{ref,2}$ sunt potenţialele celor doi electrozi de referinţă.

Potenţialul de membrană se exprimă printr-o relaţie de tipul ecuaţiei lui Nernst (3.17), în care însă intervine termenul ε_{as}, denumit **potenţial de asimetrie**:

$$\varepsilon_m = \varepsilon_{as} + 2{,}303\frac{RT}{F}\log\frac{a_{H,1}}{a_{H,2}} \qquad (5.47)$$

Relaţia de mai sus indică faptul că potenţialul de membrană depinde de activitatea ionilor de hidroniu în fiecare din cele două soluţii cu care membrana vine în contact. Pentru a determina activitatea ionilor de hidroniu dintr-o probă,

este necesar ca unul din compartimentele celulei să conţină o soluţie cu pH constant. Astfel, dacă $a_{H,2}$ = constant, T.E.M. a celulei va fi de forma:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_0^{'} + 2{,}303\frac{RT}{F} log\, a_{H,1} + \varepsilon_{as} \tag{5.48}$$

în care termenul $\varepsilon_0^{'}$ include mărimile constante $\varepsilon_{ref,1}$, $\varepsilon_{ref,2}$ şi $a_{H,2}$.

Potenţialul de asimetrie reprezintă potenţialul de membrană înregistrat atunci când $a_{H,1} = a_{H,2}$, şi reflectă diferenţele de structură între cele două feţe ale membranei. Valoarea lui variază lent în timp, fiind o eventuală sursă de erori în determinările potenţiometrice de pH cu electrodul de sticlă. Pentru a elimina această sursă de erori, se recurge la etalonări şi verificări frecvente, cu ajutorul unor soluţii standard având pH-ul cunoscut cu exactitate. În aceste condiţii, relaţia (5.48) se reformulează prin gruparea termenilor constanţi în mărimea ε_0:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_0 + 2{,}303\frac{RT}{F} log\, a_{H,1} \tag{5.49}$$

Se observă că T.E.M. este o funcţie liniară de pH, panta având valoare negativă:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_0 - 2{,}303\frac{RT}{F} \cdot pH \tag{5.50}$$

Relaţia (5.50) exprimă **funcţia de etalonare** în determinările potenţiometrice de pH. **Sensibilitatea teoretică** a electrodului este, conform definiţiei:

$$S_t = \frac{\Delta\varepsilon_{cel}}{\Delta pH} = -2{,}303\frac{RT}{F} \tag{5.51}$$

Sensibilitatea electrodului depinde de temperatură, având valoarea de -0,0592 V/unitate de pH la 25°C.

5.3.1.3. Structura electrodului cu membrană de sticlă

Pornind de la modelul celulei electrochimice prezentat în Fig. 5.4, se precizează că electrodul cu membrană de sticlă reuneşte într-un singur ansamblu electrodul de referinţă 2 (numit electrod de referinţă intern), membrana 3 şi soluţia de electrolit având activitatea ionilor de hidroniu ($a_{H,2}$) constantă. Astfel, dacă electrodul de referinţă intern este un electrod de tipul Ag | AgCl | Cl^- (*c*), atunci soluţia internă este o soluţie de KCl saturată cu AgCl. pH-ul acesteia se menţine constant cu ajutorul unui sistem tampon.

În Fig. 5.5 (A) este prezentat principiul constructiv al unui electrod cu membrană de sticlă simplu. Există electrozi cu membrană de sticlă care includ într-un singur ansamblu atât electrodul de sticlă propriu-zis, cât şi electrodul de

referinţă extern. Un astfel de ansamblu poartă numele de electrod de sticlă combinat şi este prezentat în Fig. 5.5 (B).

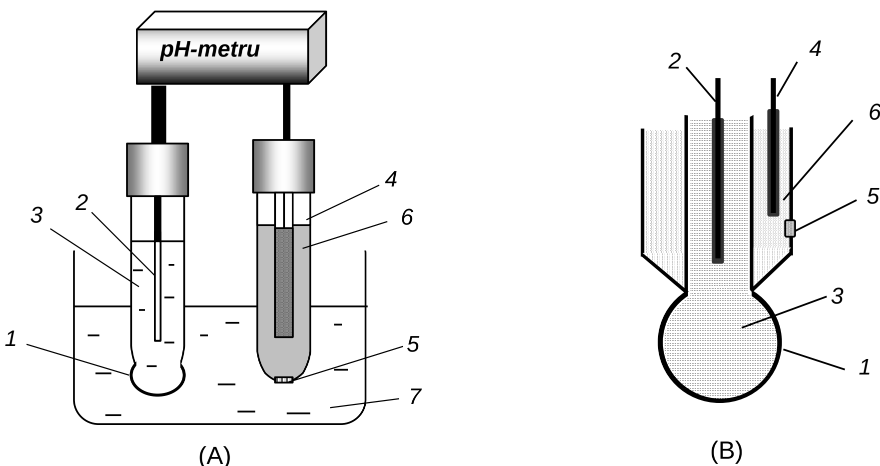
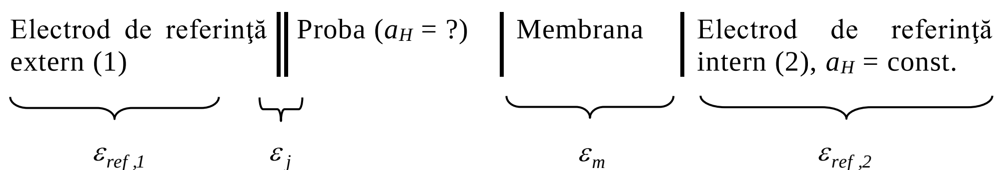


Fig. 5.5: (A) Celula electrochimică pentru determinarea potenţiometrică a pH-ului cu electrod de sticlă simplu. (B) Structura unui electrod de pH combinat. (1) Membrana de sticlă; (2) electrod de referinţă intern; (3) soluţia internă a electrodului de sticlă (pH = constant, a_{Cl} = constant); (4) electrod de referinţă extern; (5) joncţiune; (6) soluţie KCl; (7) proba.

5.3.1.4. Determinarea pH-ului cu electrodul de sticlă

Celula electrochimică pentru determinarea potenţiometrică a pH-ului se figurează astfel:



iar T.E.M. a celulei este, aşa cum s-a arătat în Secţiunea 5.3.1.2, o măsură a activităţii ionului de hidroniu, conform funcţiei de etalonare în forma următoare:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_0 + S \cdot pH \qquad (5.52)$$

Relaţia (5.52) este valabilă dacă potenţialul de joncţiune nu variază în cursul determinărilor iar potenţialul de asimetrie a fost corectat în etapa de etalonare. Prin *S* s-a notat sensibilitatea reală a electrodului de sticlă.

Instrumentul folosit pentru determinarea pH-ului se numeşte **pH-metru** şi este, în esenţă, un milivoltmetru a cărui scală este gradată direct în unităţi de pH,

în concordanţă cu ecuaţia (5.52). Instalaţia experimentală utilizată pentru determinările de pH cu electrod cu membrană de sticlă este prezentată în Fig. 5.5.

5.3.1.5. Caracteristicile electrodului de sticlă

1) Domeniul de răspuns liniar este, în general, situat între pH 1 şi 11. În afara acestui domeniu, determinările sunt afectate de erori. Astfel, la pH < 1 se înregistrează erori pozitive, care sunt nereproductibile şi fac imposibilă utilizarea electrodului de sticlă pentru a măsura pH-ul soluţiilor puternic acide. În medii puternic alcaline (pH > 11) se înregistrează erori negative. Altfel spus, pH-ul indicat este mai mic decât cel real. În aceste condiţii, concentraţia ionilor de hidrogen este extrem de mică (sub 10^{-12} mol/l) iar densitatea sarcinilor electrice în stratul superficial al membranei va fi, parţial, determinată de cationii alcalini din soluţie, conform următorului proces:



$$-SiO^{-})_{St} + Na^{+}_{Sol} \rightleftarrows -SiO^{-})Na^{+}_{St} \qquad (5.53)$$

Eroarea alcalină este reproductibilă şi poate fi corectată cu ajutorul unor date puse la dispoziţie de producătorul electrodului de sticlă.

Rezultă că electrodul de sticlă se poate utiliza pentru măsurarea pH-ului într-un domeniu cuprins între limitele aproximative 1 şi 12. Pentru măsurători în afara acestui domeniu se poate recurge la electrodul de hidrogen.

2) Sensibilitatea electrodului de sticlă se exprimă cu ajutorul relaţiei (5.51). Marea majoritate a electrozilor prezintă o sensibilitate reală (S) mai mică decât valoarea teoretică, indicată de relaţia (5.51), iar acest lucru se poate exprima în forma:

$$S = \mathbf{s} S_t \qquad (5.54)$$

Coeficientul ***s*** exprimă abaterea electrodului de la comportarea ideală iar valoarea sa este cuprinsă între 0,95 şi 1. Ca urmare, funcţia de etalonare a electrodului cu membrană de sticlă se formulează astfel:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_0 + \mathbf{s} S_t\, pH \qquad (5.55)$$

Sensibilitatea depinde de temperatură, ceea ce solicită controlul acestui parametru atât în etapa de etalonare, cât şi în etapa de măsurare a pH-ului.

3) Precizia în determinările de pH cu electrod de sticlă depinde de precizia cu care se efectuează etalonarea şi de variaţiile în timp ale potenţialului de joncţiune, ε_j. De aceea, eroarea minimă este în jur de ± 0,01 unităţi de pH. Această precizie este suficientă pentru majoritatea aplicaţiilor.

4) Rezistenţa mecanică şi electrică a membranei. Membrana este confecţionată din sticlă subţire, având grosimea sub 1 mm, ceea ce determină o slabă rezistenţă mecanică şi impune manipularea extrem de atentă a electrodului. Rezistenţa electrică a membranei este mare (peste 10^8 Ω), motiv pentru care instrumentul utilizat la măsurarea T.E.M. trebuie să aibă o rezistenţă internă de ordinul 10^{14} –10^{16} Ω. O valoare prea mare a rezistenţei electrice a membranei atrage după sine creşterea timpului de răspuns.

5) **pH-ul de zero** reprezintă valoarea pH-ului pentru care tensiunea celulei cu electrod de sticlă este nulă. pH-ul de zero depinde de caracteristicile membranei dar şi de potenţialul electrodului de referinţă extern. pH-metrele sunt proiectate pentru electrozi cu pH-ul de zero bine precizat, ceea ce poate crea probleme de compatibilitate între instrumentul de măsură şi electrodul de sticlă.

5.3.2. Electrozi cu membrană de sticlă selectivă pentru alţi cationi

Interferenţa cationilor alcalini în determinarea pH-ului cu electrodul de sticlă a condus la investigarea posibilităţii de a realiza membrane selective pentru aceşti ioni. Drept urmare, s-au realizat membrane selective pentru ionii Na^+, Li^+ sau NH_4^+, precum şi membrane care permit determinarea conţinutului total de cationi monovalenţi dintr-o probă.

5.3.3. Electrozi ion-selectivi cu membrană cristalină

Electrozii ion-selectivi cu membrană cristalină funcţionează pe baza unui principiu asemănător cu cel expus în cazul electrodului cu membrană de sticlă. Cu alte cuvinte, membrana prezintă specificitate pentru un anumit ion, care determină mărimea potenţialului de membrană. Specificitatea membranei este dependentă de compoziţia chimică şi de structura cristalină.

Pe lângă selectivitate, membrana trebuie să îndeplinească o serie de cerinţe suplimentare, cum ar fi conductivitate electrică, rezistenţă la acţiunea agenţilor chimici şi durabilitate în timp.

Din punct de vedere constructiv (Fig. 5.6), un electrod ion-selectiv (**EIS**) se compune dintr-un tub confecţionat din material inert (Teflon, PVC) având fixată, la partea inferioară, membrana sub formă de disc solid. În interiorul tubului există un electrod de referinţă intern, imersat într-o soluţie de referinţă. Contactul electric cu membrana poate fi realizat, de asemenea, prin intermediul unui conductor metalic.

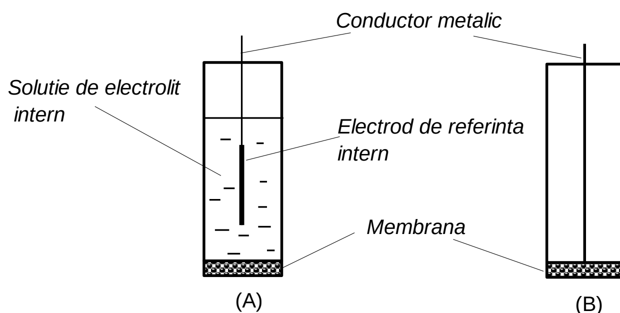


Fig. 5.6: Variante constructive ale EIS: (A) cu electrod de referinţă intern; (B) cu contact electric direct la membrană.

Din punct de vedere al compoziţiei chimice, se disting membrane omogene şi membrane heterogene. O membrană omogenă este constituită dintr-un material unic, sub formă de monocristal sau de pastilă presată. În cazul membranelor heterogene, materialul activ este incorporat într-o matrice inertă, cum este cauciucul siliconic sau alte materiale polimerice.

a) Electrodul ion-selectiv pentru anionul F^-

EIS pentru fluorură este frecvent utilizat în determinări analitice datorită selectivităţii ridicate. Membrana acestui electrod este confecţionată dintr-un monocristal de LaF_3 dopat cu EuF_2 pentru a asigura conducţia electrică în membrană. Transferul de sarcini la interfaţa membrană/soluţie este reprezentat prin echilibrul:



$$LaF_3 \rightleftarrows LaF_2^+ + F^-_{(aq)} \qquad (5.56)$$

Acest electrod este realizat după modelul constructiv (A) din Fig. 5.6. Soluţia de electrolit intern conţine ionul F^- în concentraţie constantă, iar ca electrod de referinţă se utilizează electrodul Ag |AgCl | Cl^- (0,1 mol/l).

Tensiunea electromotoare a unei celule compuse din electrod selectiv pentru F^-, proba conţinând F^- şi un electrod de referinţă, este o funcţie liniară de log[F^-]. Domeniul de răspuns liniar al acestui electrod este 10^{-7} – 1 mol/l. Acest electrod are o selectivitate foarte bună, singurul ion care deranjează în mod semnificativ fiind HO^- la pH > 5. De aceea, determinările de F^- cu acest electrod se fac în bune condiţii dacă se adaugă probei un sistem tampon slab acid, cum ar fi tamponul acid acetic – acetat. În aceste condiţii se evită şi blocarea ionului F^- în molecule nedisociate de acid fluorhidric. Ionul F^- poate fi, de asemenea, blocat de cationi metalici precum Al^{3+} sau Ca^{2+}, prin formare de combinaţii complexe. Pentru a preveni astfel de reacţii, se adaugă soluţiei un complexon, care maschează cationii metalici.

b) Electrozi ion-selectivi cu membrană pe bază de săruri de argint

Primele observaţii asupra proprietăţilor ion-selective ale sărurilor de argint s-au efectuat cu membrane realizate din topitură de clorură de argint. Potenţialul unei astfel de membrane este determinat de concentraţia ionului de argint sau de cea a ionului de clor. Nu s-au dezvoltat aplicaţii practice directe ale acestei membrane, deoarece clorura de argint are o conductivitate electrică scăzută, este fotosensibilă şi nu are o rezistenţă mecanică corespunzătoare.

Membranele pe bază de sulfură de argint corespund mult mai bine cerinţelor pe care trebuie să le îndeplinească o membrană ion-selectivă. Acest tip de membrane funcţionează ca senzori potenţiometrici pentru ionul Ag^+ pe baza funcţiei de etalonare:

$$\varepsilon = ct. + 2{,}303\frac{RT}{F} log\, a_{Ag^+} \qquad (5.57)$$

Dacă soluţia studiată conţine ionul S^{2-}, potenţialul electrodului se exprimă prin relaţia:

$$\varepsilon = ct. - 2,303\frac{RT}{2F}\log a_{S^{2-}} \quad (5.58)$$

Membranele constituite dintr-un amestec de sulfură de argint şi o halogenură sau pseudohalogenură de argint (AgX) permit realizarea electrozilor X-sensibili. Potenţialul de electrod se exprimă printr-o relaţie de tipul:

$$\varepsilon = ct. - 2,303\frac{RT}{F}\log a_{X^{-}} \quad (5.59)$$

La determinarea unui ion X^- vor interfera toţii ionii care formează săruri de argint mai greu solubile decât AgX sau combinaţii complexe mai stabile. De exemplu, interferenţii principali la determinarea anionului Cl^- cu un EIS pentru Cl^- sunt ionii I^-, Br^-, S^{2-}, CN^-.

Dacă membrana conţine, pe lângă Ag_2S, o sulfură metalică, MeS, potenţialul electrodului ion-selectiv se exprimă printr-o relaţie de tipul:

$$\varepsilon = ct. + 2,303\frac{RT}{2F}\log a_{Me^{2+}} \quad (5.60)$$

în care Me^{2+} este Cu^{2+}, Cd^{2+} sau Pb^{2+}. În acest caz, interferenţii majori vor fi acei ioni metalici care formează sulfuri mai greu solubile decât MeS.

Astfel de electrozi sunt utili pentru determinarea unor cationi sau anioni uzuali. Este însă necesar să fie folosiţi cu precauţiune, datorită existenţei a numeroase surse de interferenţe.

5.3.4. Electrozi ion-selectivi cu membrană lichidă

Membranele lichide se realizează prin imobilizarea unei substanţe active hidrofobe în porii unui material poros sau într-o peliculă de policlorură de vinil (PVC). Substanţa activă este un schimbător de ioni lichid sau un ligand neutru din punct de vedere electric.

Electrozii cu membrane pe bază de schimbători de ioni pentru ionii NO_3^- şi Ca^{2+} sunt printre cei mai importanţi senzori de acest tip. În Fig. 5.7 se prezintă principiul constructiv al unui electrod cu membrană lichidă pentru Ca^{2+}. Electrodul constă din două tuburi (1) confecţionate dintr-un material inert şi dispuse concentric. Între aceste două tuburi se află un strat de schimbător de ioni lichid (3). Electrodul de referinţă intern (2) se află într-o soluţie apoasă (4) în care activitatea ionului Ca^{2+} este constantă. Membrana (5) este confecţionată din material poros, îmbibat cu soluţie de schimbător de ioni (un ester al acidului fosforic).

La nivelul celor două feţe ale membranei se stabilesc echilibre de schimb ionic de tipul:



$$[(RO)_2POO^-]_2Ca^{2+}_{(membrană)} \rightleftarrows 2[(RO)_2POO^-]_{(membrană)} + Ca^{2+}_{(aq)} \quad (5.61)$$

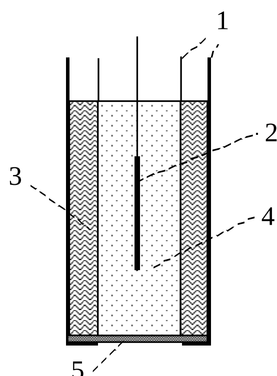


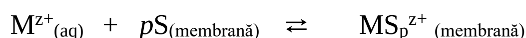
Fig. 5.7: Principiul constructiv al electrodului cu membrană lichidă pentru ionul Ca^{2+}. (1) Tuburi din sticlă sau material plastic; (2) electrod de referinţă intern; (3) schimbător de ioni lichid; (4) soluţie apoasă de electrolit în care a_{Ca} = const.; (5) membrana (material poros îmbibat cu o soluţie de schimbător de ioni în solvent organic).

Deoarece activitatea ionului de Ca^{2+} în soluţia internă este constantă, potenţialul electrodului cu membrană se corelează cu activitatea ionului de Ca^{2+} din soluţie prin relaţia:

$$\varepsilon_m = ct. + 2{,}303\frac{RT}{2F}\log a_{Ca} \qquad (5.62)$$

Domeniul de liniaritate al unui astfel de senzor este cuprins între 10^{-6} şi 10^{-1} mol/l, cei mai importanţi interferenţi fiind ionii Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+} şi H^{+}.

Membranele lichide pe bază de transportori fără sarcină electrică (ionofori) au în compoziţie policlorură de vinil (33%), un plastifiant (66%), ionoforul (circa 1%), şi o serie de aditivi. Ionoforul, S, formează un complex stabil cu cationul de determinat, iar potenţialul de membrană este determinat de procesul următor:



$$M^{z+}_{(aq)} + pS_{(membrană)} \rightleftarrows MS_p^{z+}{}_{(membrană)}$$

Selectivitatea membranei faţă de cationul M^{z+} depinde de constanta de formare a complexului MS_p^{z+} şi de coeficientul de selectivitate al membranei în raport cu un alt cation interferent.

Electrozii ion-selectivi cu membrană pe bază de ionofori se utilizează îndeosebi pentru determinarea metalelor alcaline sau alcalino-pământoase, cum ar fi Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}. În Tabelul 5.2 se prezintă structurile chimice ale unor ionofori utilizaţi pentru realizarea de electrozi cu membrane lichide.

Tabelul 5.2: Structurile chimice ale unor ionofori utilizaţi pentru realizarea de electrozi cu membrane lichide.

Ionofor	Analit
	K^+
	Ca^{2+}
	Na^+
valinomicină	K^+

5.3.5. Caracteristicile electrozilor ion-selectivi

T.E.M. a celulei cu EIS este de forma:

$$\varepsilon_{cel} = ct. + \varepsilon_j + 2{,}303\frac{RT}{zF}log\, a_X \qquad (5.63)$$

în care *z* este sarcina ionică a analitului (X) iar a_X este activitatea analitului din probă (a_X = $[X]\cdot f_X$). Potenţialul de joncţiune (ε_j) şi coeficientul de activitate (f_X) depind de tăria ionică a soluţiei. Pentru ca aceste mărimi să nu se modifice pe parcursul determinărilor, se adaugă soluţiilor studiate un electrolit indiferent, în exces faţă de analit. În aceste condiţii, funcţia de etalonare este liniară în raport cu log[X]:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_0 + 2{,}303\frac{RT}{zF}log[\,X\,] \qquad (5.64)$$

sau, notând $-log[X] = pX$, rezultă:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_0 - \frac{b}{z}pX \qquad (5.65)$$

În continuare, sunt prezentate principalele caracteristici ale unui EIS.

1) Sensibilitatea (răspunsul) electrodului este, din punct de vedere teoretic, dată de expresia $S_t = -b/z$. Sensibilitatea reală se corelează cu cea teoretică prin relaţia $S = \mathbf{s}S_t$, în care coeficientul ***s*** exprimă abaterea electrodului de la comportarea ideală.

2) Selectivitatea unei membrane reflectă efectul altor ioni decât analitul asupra potenţialului de membrană. Luând în considerare interferenţele altor ioni în determinările cu EIS, T.E.M. a celulei se exprimă printr-o relaţie de forma:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_0 + \mathbf{s}\cdot\frac{b}{z}log\left(c + \sum k_i c_i^{|z/z_i|}\right) \qquad (5.66a)$$

în care *c* este concentraţia analitului, c_i este concentraţia unui interferent, marcat cu indicele *i*, z_i este sarcina sa ionică iar k_i este coeficientul de selectivitate al membranei în raport cu ionul *i*. Cu cât valoarea constantei k_i este mai mică cu atât este mai mare concentraţia ionului *i* care poate fi tolerată, fără a produce erori însemnate. Valoarea coeficientului de selectivitate depinde de compoziţia chimică şi de proprietăţile fizico-chimice ale membranei. Astfel, se poate realiza un electrod pentru potasiu extrem de selectiv, dacă se foloseşte drept componentă activă valinomicina (Tabelul 5.2), un ligand cu afinitate extrem de mare pentru K^+.

Coeficientul de selectivitate se poate determina folosind un set de soluţii în care activitatea interferentului este constantă (a_i) iar activitatea analitului, a, este variabilă. O reprezentare tipică a dependenţei T.E.M. de $log\, a$ este redată în

Fig. 5.8. Prima porţiune liniară a graficului, în care ε_{cel} = constant, corespunde domeniului de concentraţie a analitului în care potenţialul de membrană nu variază cu concentraţia acestuia datorită efectului interferentului. Peste o anumită valoare, marcată a_M, tensiunea celulei depinde liniar de $\log a$. Coeficientul de selectivitate se determină cu relaţia următoare:

$$k_i = \frac{a_M}{a_i} \qquad (5.66b)$$

Acest calcul se poate efectua pentru o familie de curbe, înregistrate la diverse valori ale mărimii a_i.

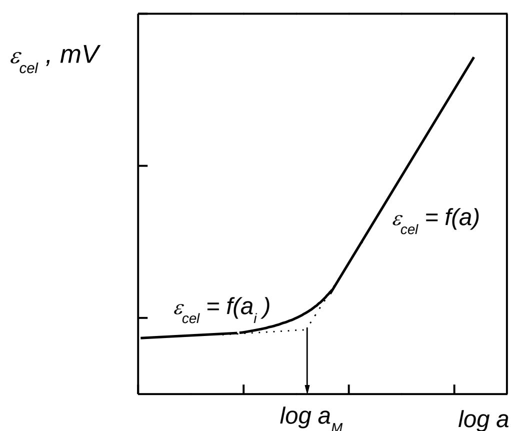


Fig. 5.8: Determinarea coeficientului de selectivitate al unui EIS. a_i este activitatea ionului interferent.

3) Limita de detecţie se situează în domeniul 10^{-7} – 10^{-6} mol/l şi este dată de valoarea a_M, determinată conform reprezentării din Fig. 5.8.

4) Domeniul de liniaritate cuprinde câteva ordine de mărime de concentraţie. De exemplu, EIS pentru I^- funcţionează în domeniul 10^{-7} –10^{-1} mol/l, EIS pentru Pb^{2+} sau Cu^{2+} în domeniul 10^{-6} –10^{-1} mol/l iar EIS pentru K^+ în domeniul 10^{-5} –1 mol/l.

5) Rezistenţa electrică a unei membrane este de peste 1 MΩ, ceea ce impune utilizarea unor instrumente de măsură a tensiunii care au rezistenţa internă de ordinul 1 GΩ.

6) Timpul de răspuns reprezintă intervalul de timp necesar pentru ca tensiunea celulei cu EIS să adopte o valoare constantă şi poate fi cuprins intre 1 şi 10 min.

5.4. Senzori potenţiometrici pentru gaze[2]

5.4.1. Principiul de funcţionare

Senzorii potenţiometrici pentru gaze sunt celule electrochimice separate de probă printr-o membrană permeabilă pentru analitul în stare gazoasă. Membrana permite transferul analitului spre interiorul celulei, dar împiedică accesul altor componenţi ai probei. În urma interacţiunii dintre analit şi componenţii soluţiei interne a celulei, rezultă produşi care pot fi detectaţi cu ajutorul unui electrod indicator adecvat, ceea ce permite determinarea indirectă a analitului.

Conform figurii 5.9 (A), o celulă electrochimică pentru determinări de gaze se compune dintr-un electrod indicator (1) şi un electrod de referinţa (2), ambii fiind imersaţi într-o soluţie de electrolit (3). Acesta din urmă conţine un reactiv care poate reacţiona cu gazul considerat. Gazul difuzează din probă (5), prin membrană (4), în soluţia internă de electrolit, unde, în prezenţa reactivului, suferă o transformare chimică. Electrodul indicator se alege astfel încât potenţialul său să depindă de produsul reacţiei între analit şi reactiv.

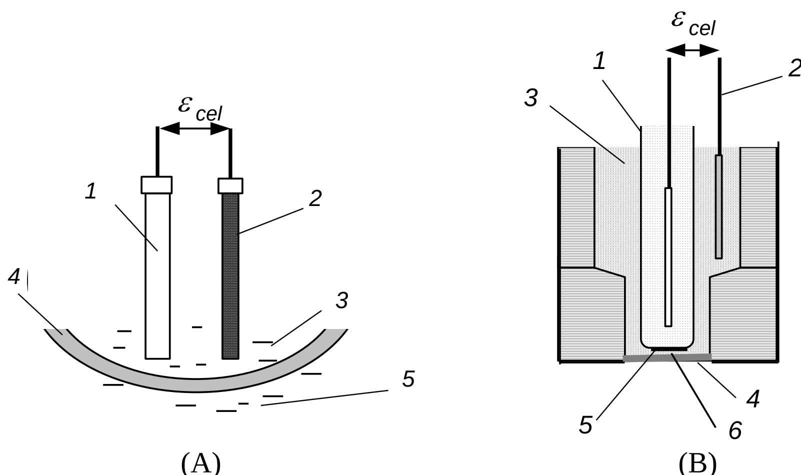


Fig. 5.9: (A) Principiul constructiv al unui senzor potenţiometric pentru gaze: (1) electrod indicator; (2) electrod de referinţă; (3) soluţia de electrolit internă; (4) membrană permeabilă pentru gaze; (5) proba.
(B) Schema unui senzor pentru CO_2: (1) electrod cu membrană de sticlă pentru pH; (2) electrod de referinţă extern; (3) soluţie internă, care conţine $NaHCO_3$; (4) membrana permeabilă pentru CO_2; (5) membrana de sticlă; (6) film subţire de soluţie internă.

Membrana permeabilă pentru gaze se plasează în imediata vecinătate a electrodului indicator, astfel încât, între membrană şi electrod, să se formeze un

[2] Florinel-Gabriel Bănică, *Potentiometric Gas Sensors,* în "*Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications"*, Wiley, 2012, p. 203.

film de electrolit. Membranele utilizate în construcţia acestor senzori pot fi microporoase sau omogene, confecţionate din polietilenă, polipropenă, cauciuc natural sau siliconic.

În Tabelul 5.3 sunt prezentate caracteristicile unor senzori pentru gaze. Selectivitatea acestora se îmbunătăţeşte considerabil prin alegerea corespunzătoare a electrolitului din soluţia internă şi a electrodului indicator.

Tabelul 5.3: Caracteristicile unor senzori pentru gaze.

Analit	Echilibrul chimic din soluţia internă	Electrod indicator /mărimea măsurată
NH_3	$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + HO^-$	Electrod cu membrană de sticlă / pH
CO_2	$CO_2 + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + H^+$	Electrod cu membrană de sticlă / pH
HCN	$HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$	Electrod ion-selectiv pentru CN^-/ pCN
HF	$HF \rightleftarrows H^+ + F^-$	Electrod ion-selectiv pentru F^-/ pF
H_2S	$H_2S \rightleftarrows 2H^+ + S^{2-}$	Electrod ion-selectiv pentru S^{2-}/ pS
SO_2	$SO_2 + H_2O \rightleftarrows HSO_3^- + H^+$	Electrod cu membrană de sticlă / pH
NO_2	$2NO_2 + H_2O \rightleftarrows NO_2^- + NO_3^- + 2H^+$	Electrod cu membrană pe bază de schimbător de ioni / pNO_3

5.4.2. Mecanismul de răspuns al senzorului potenţiometric pentru CO_2

Pentru a ilustra modul de funcţionare a senzorilor potenţiometrici pentru gaze, se descrie în continuare senzorul pentru bioxid de carbon. Schema constructivă a acestuia este prezentată în Fig. 5.9 (B).

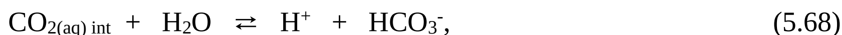
Bioxidul de carbon dizolvat în probă traversează membrana şi se dizolvă în soluţia internă, stabilindu-se echilibrul:



$$CO_{2(aq)\,ext} \rightleftarrows CO_{2(g)} \rightleftarrows CO_{2(aq)\,int} \qquad (5.67)$$

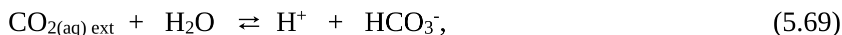
Dimensiunile porilor membranei şi densitatea acestora se aleg astfel încât echilibrul (5.67) să se stabilească rapid, în maxim câteva minute.

Gazul dizolvat în soluţia internă participă la echilibrul:



$$CO_{2(aq)\,int} + H_2O \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-, \qquad (5.68)$$

în urma căruia se modifică pH-ul soluţiei interne. Acest fapt este pus în evidenţă cu ajutorul unui senzor de pH (electrod cu membrană de sticlă sau electrod de chinhidronă). Prin însumarea ecuaţiilor (5.67) şi (5.68) se obţine reacţia totală, care descrie funcţionarea senzorului pentru CO_2:



$$CO_{2(aq)\,ext} + H_2O \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-, \qquad (5.69)$$

caracterizată prin constanta de echilibru:

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{CO_2(aq)ext}} \quad (5.70)$$

Activitatea CO_2 este proporţională cu presiunea parţială a gazului în probă şi, ca urmare, din relaţia (5.70) rezultă:

$$a_{CO_2(aq)ext} = k \cdot p_{CO_2} = a_{H^+} \cdot \frac{a_{HCO_3^-}}{K} \quad (5.71)$$

Pe baza relaţiei (5.71) potenţialul electrodului indicator de pH (relaţia (5.55)) se exprimă astfel:

$$\varepsilon_{ind} = k' - sS_t \log \frac{kKp_{CO_2}}{a_{HCO_3^-}} \quad (5.72)$$

Concentraţia $NaHCO_3$ în soluţia internă este (prin construcţie) suficient de mare încât activitatea ionului HCO_3^- să nu se modifice semnificativ în urma desfăşurării reacţiei (5.68). Ca urmare, rezultă expresia:

$$\varepsilon_{ind} = k'' - sS_t \log p_{CO_2} \quad (5.73)$$

Termenii *k'* şi *k''* grupează factorii constanţi din relaţiile de mai sus.

Relaţia (5.73) exprimă dependenţa potenţialului electrodului cu membrană de sticlă de presiunea parţială a bioxidului de carbon în probă. În concluzie, T.E.M. a celulei constituite ca senzor potenţiometric pentru CO_2 este o funcţie liniară de logaritmul concentraţiei bioxidului de carbon în soluţia externă.

5.5. Senzori potenţiometrici cu strat biocatalitic[3]

Senzorii de acest tip se bazează pe conversia enzimatică a analitului, urmată de detecţia potenţiometrică a unui produs de reacţie. De exemplu, determinarea ureii în probe biologice presupune hidroliza analitului, catalizată de enzima urează conform reacţiilor:



$$CO(NH_2)_2 + 2H_2O + H^+ \rightleftarrows 2NH_4^+ + HCO_3^-$$



$$NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+$$

Se observă că unul dintre produşii de reacţie este amoniacul, care poate fi detectat cu un senzor specific (Tabelul 5.3). Aşadar, dacă unui senzor de amonic i se adaugă un strat catalitic conţinând urează, rezultă un senzor enzimatic pentru uree. Senzorul de amoniac îndeplineşte, în acest caz, funcţia de **traductor**.

[3] Florinel-Gabriel Bănică, *Potentiometric Biocatalytic Sensors,* în "*Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications",* Wiley, 2012, p. 210.

Stratul biocatalitic poate cuprinde o enzimă ca atare, sau preparate biologice conţinând enzima respectivă (fracţiuni subcelulare, celule bacteriale, fragmente de ţesut animal sau vegetal). Utilizarea unor astfel de preparate elimină necesitatea separării enzimei şi permite păstrarea activităţii ei la valori ridicate.

Preparatul biocatalitic este reţinut la suprafaţa senzorului prin metode fizice sau chimice. Cea mai simplă metodă de fixare constă în protejarea stratului biocatalitic cu o membrană de dializă (celofan). Aceasta permite difuziunea analitului din probă spre stratul biocatalitic, dar împiedică pierderea enzimei prin dizolvare în probă.

Fig. 5.10 prezintă principiul de construcţie a unui senzor cu membrană biocatalitică. Componentele (a) - (b) formează stratul biocatalitic, pe când componentele (d) - (g) alcătuiesc senzorul de gaze, funcţionând ca traductor pentru un produs al reacţiei enzimatice. Membrana intermediară (c) are rolul de a împiedica contaminarea traductorului cu compuşi proveniţi din stratul biocatalitic (lipide sau proteine).

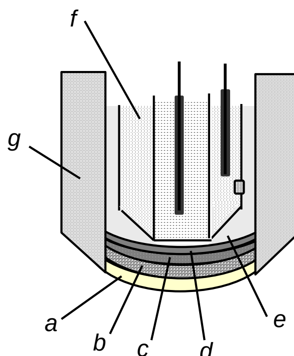


Fig. 5.10: Principiul constructiv al unui electrod cu membrană biocatalitică. (a) Membrană externă; (b) strat biocatalitic; (c) membrană internă; (d) membrană permeabilă pentru gaze; (e) soluţie internă de electrolit, (f) electrod de pH combinat; (g) corpul electrodului.

Astfel de senzori permit efectuarea de determinări analitice în domeniul $10^{-4} – 10^{-2}$ mol/l pe baza unui grafic de etalonare. Timpul de răspuns poate fi de ordinul minutelor şi depinde de doi factori principali: timpul necesar pentru atingerea unei stări staţionare în stratul biocatalitic şi timpul de răspuns al traductorului.

Datorită labilităţii biocatalizatorului, timpul de viaţă al stratului biocatalitic este relativ scurt. De aceea, senzorul se realizează astfel încât stratul biocatalitic să se poată înlocui frecvent cu un preparat proaspăt, având activitate catalitică corespunzătoare.

Deoarece enzimele funcţionează optim într-un domeniu restrâns de pH, este important ca acest parametru să fie ajustat cu ajutorul unui sistem tampon.

Principalul avantaj al senzorilor de acest fel este gradul avansat de specificitate, conferit de biocatalizator. Aplicaţiile lor se referă la determinarea de compuşi organici în probe biologice sau în procese biotehnologice (Tabelul 5.4).

Tabelul 5.4: Senzori potenţiometrici biocatalitici.

Analit	**Enzimă**	**Reacţie**	**Traductor**
Uree	Urează	$CO(NH_2)_2 + 2H_2O + H^+ \rightleftarrows 2NH_4^+ + HCO_3^-$	Senzor de pH Senzor de NH_3
Glucoză	Glucozoxidaza	Glucoza + $O_2 + H_2O \rightarrow$ Acid gluconic + H_2O_2	Senzor de pH
Adenozină	Adenozindeaminaza	Adenozina $\rightarrow$ Inozina + NH_3	Senzor de NH_3
Glutamină	Glutaminaza	Glutamina $\rightarrow$ Glutamat + NH_3	Senzor de NH_3
Aminoacid	L-aminoacidoxidaza	$RCH(NH_3^+)COO^- + 1/2\ O_2 \rightarrow RCOCOO^- + NH_4^+$	Senzor de NH_3
Tirosina	Tirosindecarboxilaza	Tirosina $\rightarrow$ Tiramina + CO_2	Senzor de CO_2
Acetilcolina	Acetilcolinesteraza	Acetilcolina $\rightarrow$ Acid acetic + Colina	Senzor de pH
Penicilina	Penicilinaza	Penicilina + $H_2O \rightarrow$ Acid penicilinoic	Senzor de pH

5.6. Senzori pentru ioni pe bază de dispozitive semiconductoare[4]

S-a arătat în Secţiunea 5.3 că proprietatea unor materiale de a lega selectiv anumiţi ioni permite realizarea de electrozi ion-selectivi. Aceştia se bazează pe măsurarea diferenţei de potenţial între feţele unei membrane, care se află în contact cu proba, pe de o parte, şi cu o soluţie de referinţă pe de altă parte.

O ilustrare a distribuţiei sarcinilor electrice la interfaţa soluţie - membrană schimbătoare de cationi este prezentată în Fig. 5.11. Se observă că legarea selectivă a unor cationi la centrii negativi din suprafaţa membranei conduce la apariţia unui excedent de anioni în stratul de soluţie adiacent. Sarcina negativă excedentară este localizată la interfaţă, restul soluţiei fiind în stare de neutralitate electrică.

Evident, cantitatea de electricitate localizată la interfaţă este corelată cu concentraţia speciei chimice implicate în procesul de schimb ionic. Măsurarea directă a efectelor câmpului electric produs de sarcina interfacială permite,

[4] Florinel-Gabriel Bănică, *Chemical Sensors Based on Semiconductor Electronic Devices*, în "*Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*", Wiley, 2012, p. 217.

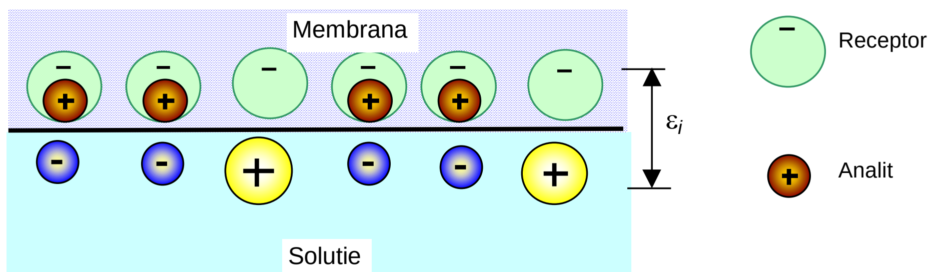


Fig. 5.11: Distribuţia sarcinilor electrice la interfaţa soluţie-membrană schimbătoare de cationi.

în principiu, determinarea analitică a speciilor ionice. În acest scop, se recurge la adaptarea unui dispozitiv electronic semiconductor numit **tranzistor cu efect de câmp**. Aceasta reprezintă o alternativă la metoda de măsurare specifică electrozilor ion-selectivi. (Secţiunea 5.3).

5.6.1. Materiale şi dispozitive semiconductoare

Materialele semiconductoare se realizează, în general, pe bază de siliciu. În structura siliciului cristalin, fiecare atom va contribui cu cei patru electroni periferici la formarea de legături covalente cu alţi patru atomi. Ca urmare, siliciul pur are o conductivitate electrică extrem de mică, determinată de densitatea mică a electronilor liberi. Conductivitatea creşte în mod considerabil dacă se recurge la "doparea" materialului cu elemente din grupele III sau V ale sistemului periodic. Astfel, dacă se adaugă urme de stibiu (grupa V A), atomii acestui element se vor insera în reţeaua cristalină, formând câte patru legături covalente cu atomii de siliciu învecinaţi. Unul dintre cei cinci electroni de valenţă ai stibiului va rămâne neimplicat într-o legătură chimică şi se va putea deplasa liber sub influenţa unui câmp electric. Materialul semiconductor capătă astfel o conductivitate mult mai mare. Deoarece aceasta se datorează unor purtători de sarcină negativă, forma respectivă este numită **semiconductor de tipul *n***. Dacă elementul dopant face parte din grupa a III-a (indiu sau galiu), atomii acestuia vor aduce doar câte trei electroni de valenţă. Una dintre cele patru legături covalente, formate cu atomii de siliciu, va include un singur electron, lipsa celui de-al doilea producând o sarcină pozitivă (numită "gol" sau "vacanţă"). Un electron provenit de la un atom învecinat poate ocupa "golul" în urma atracţiei electrostatice, ceea ce duce la apariţia unui alt "gol". Sub influenţa unui câmp electric, procesul se propagă din aproape în aproape. În mod convenţional, acest proces de conducţie electrică se atribuie "golurilor", de unde provine şi denumirea de **semiconductor de tipul *p***.

Aplicaţiile semiconductorilor se bazează, în parte, pe proprietăţile conductoare ale joncţiunii între o zonă de tip p şi o zonă de tip n. Astfel, dacă se conectează o sursă de tensiune aşa cum se indică în Fig. 5.12 (A), câmpul electric determină deplasarea purtătorilor de sarcini în sensuri opuse, urmată de neutralizarea lor reciprocă în zona joncţiunii. Procesul se continuă atâta timp cât se aplică tensiunea, sursa asigurând injectarea de purtători de sarcini.

Rezultă că joncţiunea pn polarizată direct (Fig. 5.12 (A)) se caracterizează printr-o rezistenţă electrică relativ mică, dacă tensiunea aplicată depăşeşte o anumită limită.

Dimpotrivă, dacă se realizează o polarizare inversă (Fig. 5.12 (B)), purtătorii de sarcini vor fi atraşi de polii sursei, părăsind zona joncţiunii, ceea ce determină o rezistenţă electrică extrem de mare. Aşadar, rezistenţa electrică a joncţiunii pn depinde de sensul tensiunii aplicate.

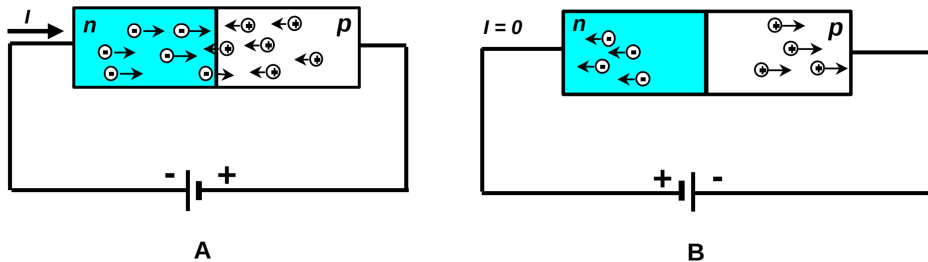


Fig. 5.12: Joncţiunea *pn* în stare de polarizată directă (A) şi polarizare inversă (B).

5.6.2. Senzori de tip ISFET - structură şi mod de funcţionare

Structura unui senzor de ioni pe bază de dispozitiv semiconductor (Fig. 5.13) rezultă din modificarea structurii tranzistorului cu efect de câmp, ceea ce a determinat adoptarea denumirii abreviate ISFET (de la expresia engleză "Ion Selective Field Effect Transistor"). Dispozitivul cuprinde două componente importante: membrana selectivă, la suprafaţa căreia se dezvoltă o sarcină electrică, şi placa semiconductoare, B, cu două joncţiuni pn, cele două zone de tip n fiind denumite sursă (S), respectiv, drenă (D). Între membrană şi straturile semiconductoare se interpune un strat subţire de izolator (SiO_2 sau Si_3N_4).

Sursa şi drena sunt conectate la sursa de tensiune, U_D. Indiferent de polaritatea acesteia, una dintre joncţiunile np va fi polarizată invers. Ca urmare, în absenţa altor influenţe, curentul i_D va fi nul.

Situaţia se schimbă dacă la interfaţa membrană - soluţie apar sarcini electrice. Acestea acţionează asupra electronilor de valenţă din zona plăcii B, situată între sursă şi drenă, şi denumită canal. Sub acţiunea câmpului electric, unii electroni din canal pot părăsi poziţiile fixe şi trece în stare de electroni liberi. În felul acesta, devine posibilă conducţia electrică între sursă şi drenă, iar i_D va adopta o valoare nenulă.

Curentul i_D depinde, pe de o parte, de tensiunea U_D şi pe de altă parte, de conductivitatea electrică a "canalului". Aceasta din urmă se poate modifica prin efectul combinat al potenţialului interfacial, ε_i (Fig. 5.11) şi al tensiunii U_G. În

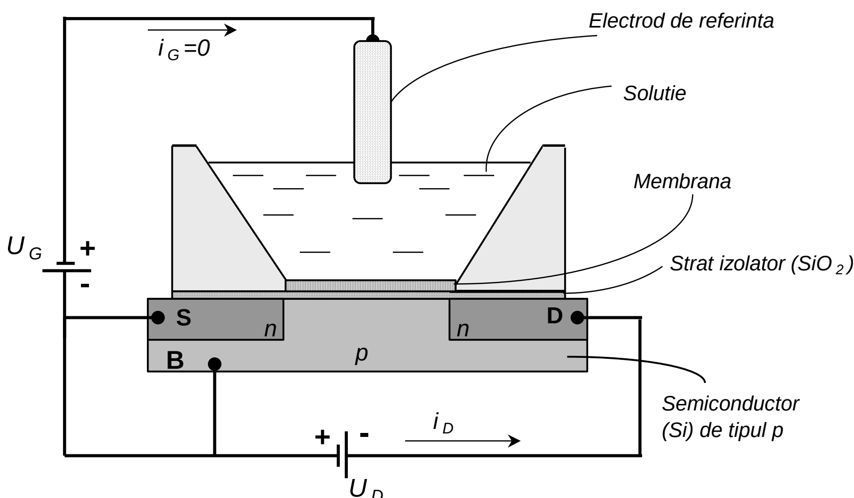


Fig. 5.13: Structura unui senzor de ioni pe bază de dispozitiv semiconductor (ISFET). S - sursă; D - drenă; B - placă semiconductoare. În structura unui tranzistor cu efect de câmp locul membranei este luat de un electrod metalic, numit poartă, care este conectat direct la sursa de tensiune U_G.

cazul ideal, ε_i depinde de activitatea ionului transferabil (a), conform relaţiei:

$$\varepsilon_i = k' + 2{,}303\frac{RT}{zF}\log a \qquad (5.74)$$

unde k' este o constantă specifică a membranei, iar z este sarcina ionului. În practică, panta dreptei $\varepsilon_i - \log a$ este mai mică decât valoarea teoretică.

Determinările analitice se pot realiza prin măsurarea curentului de drenă i_D, în funcţie de $\log a$, la valori constante ale tensiunilor U_D şi U_G.

Din motive practice, se preferă însă operarea dispozitivului în regim de curent de drenă constant. În acest caz, efectul modificării potenţialului ε_i este compensat prin reglarea automată a tensiunii U_G, astfel încât i_D să rămână neschimbat. Dacă U_D este constant, U_G prezintă o dependenţă liniară de logaritmul activităţii ionului considerat.

Din cele arătate mai înainte, rezultă că procesul de recunoaştere a analitului este acelaşi, atât în cazul unui electrod ion-selectiv, cât şi în cazul unui dispozitiv ISFET corespunzător. Diferenţa principală constă în modul de evaluare a sarcinii interfaciale care apare în urma transferului selectiv de ioni la interfaţa membrană - soluţie.

Dispozitivele de tip ISFET au avantajul că pot fi fabricate la dimensiuni miniaturale (sub 1 mm), prin tehnologiile specifice ale industriei de componente microelectronice.

Miniaturizarea oferă posibilitatea de a se realiza mai mulţi senzori diferiţi pe aceeaşi plăcuţă de siliciu semiconductor. Se pot determina, astfel, simultan, mai multe specii ionice (H^+, K^+, Na^+, Ca^{2+}) într-o probă cu volumul de circa 50 µl.

Dimensiunea celulei (şi implicit, volumul de probă necesar) sunt determinate, în ultimă instanţă, de dimensiunile electrodului de referinţă. De aceea, există preocupări intense pentru realizarea de electrozi de referinţă miniaturali.

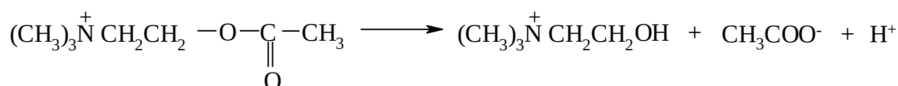
5.6.3. Aplicaţii ale dispozitivelor ISFET

Realizarea unui senzor de pH pe bază de dispozitiv ISFET nu necesită o membrană specială, întrucât stratul izolator de Si_3N_4 (Fig. 5.13) poate îndeplini funcţiunea acesteia. În contact cu mediul apos, se formează la suprafaţa acestuia grupe silanol prin intermediul cărora se poate realiza schimbul de ioni H^+ cu soluţia, aşa cum se întâmplă în cazul membranei de sticlă. Răspunsul senzorului este nernstian, cu o sensibilitate de 50 - 60 mV pe unitate de pH. Caracterul miniatural al dispozitivului permite adaptarea formei şi dimensiunilor pentru diverse aplicaţii şi diverse tipuri de probe. Astfel de senzori sunt disponibili ca produse comerciale.

Determinarea cationilor din grupele I şi II principale se poate realiza prin aplicarea de membrane din PVC care conţin un reactiv de recunoaştere: schimbători de ioni lichizi sau liganzi macrociclici (Secţiunea 5.3.4). Pentru a se asigura o bună stabilitate în timp, se recurge la imobilizarea reactivului prin legături covalente cu membrana polimerică.

Membranele formate din halogenuri de argint (cu adaos de Ag_2S) înglobate într-un polimer permit determinarea de anioni precum I^-, Cl^-, CN^-.

Determinarea de compuşi organici se poate realiza prin dispunerea unui strat enzimatic peste membrana schimbătoare de ioni. Aceasta se poate alege astfel încât să poată detecta produsul reacţiei enzimatice. De exemplu, monitorizarea pH-ului permite determinarea acetilcolinei pe baza reacţiei următoare, catalizate de enzima acetilcolinesterază:



5.7. Aplicaţii analitice ale metodei potenţiometrice de analiză

Pe baza concluziilor din Secţiunile 5.2 – 5.5, rezultă că funcţia de etalonare în cazul metodei potenţiometrice de analiză este de tipul: $\varepsilon = \varepsilon_0 + S \cdot pX$. Termenul ε_0 include o serie de parametri fizico-chimici şi nu poate fi determinat pe cale teoretică. Panta teoretică, S_t, se exprimă în forma: $S_t = -b/z$, în care b este factorul Nernst, z este sarcina ionului de determinat (incluzând semnul + sau -) iar panta reală este $S = \boldsymbol{s} \cdot S_t$, în care coeficientul $\boldsymbol{s}$ exprimă abaterea electrodului de la comportarea ideală. Rezultă deci că, în general, metoda potenţiometrică nu

se poate utiliza în determinări analitice directe decât după o etalonare prealabilă. Metoda potenţiometrică se aplică de asemenea şi în determinări analitice indirecte (titrări potenţiometrice), precum şi pentru determinarea constantelor de echilibru ale unor reacţii chimice în soluţie (precipitare, complexare, neutralizare, reacţii redox).

5.7.1. Determinarea potenţiometrică a pH-ului

Pentru a exprima pH-ul unei soluţii se utilizează relaţia de definiţie propusă de Sörensen:

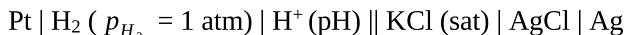
$$pH = -log\, a_{H^+} = -log\left(f_{H^+}[H^+]\right)$$

Datorită imposibilităţii de a determina riguros coeficientul de activitate individual al unui ion, nu se poate fundamenta o metodă experimentală de măsurare a pH-ului, care să fie în concordanţă cu această definiţie.

Ca urmare, Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC) a adoptat, la propunerea Biroului Naţional de Standarde al SUA (NBS)[5], o definiţie empirică (operaţională) a pH-ului, pe baza unei serii de soluţii standard de pH. Valoarea pH-ului determinată pe baza acestei definiţii este o bună aproximaţie a pH-ului definit în mod riguros, prin relaţia de mai sus.

a) Definirea operaţională a pH-ului

Definiţia operaţională a pH-ului pleacă de la metoda potenţiometrică de măsurare a pH-ului cu electrodul de hidrogen ca electrod indicator, într-o celulă cu joncţiune lichidă, având următoarea structură:



Pt | H_2 (p_{H_2} = 1 atm) | H^+ (pH) || KCl (sat) | AgCl | Ag

Într-o primă etapă, celula conţine o soluţie standard (S), cu pH-ul cunoscut (pH_S), după care se procedează la înlocuirea acesteia cu soluţia X, având pH-ul necunoscut (pH_X). Se măsoară tensiunea celulei în fiecare caz, obţinându-se valorile ε_S şi respectiv ε_X .

Relaţiile dintre tensiunea celulei şi activitatea ionului de hidrogen, în fiecare din cele două cazuri, se formulează astfel:

$$\varepsilon_S = \varepsilon_{AgCl/Ag} + \varepsilon_{j,S} - \frac{2{,}303RT}{F} log\, a_{H^+,S} \qquad (5.75)$$

$$\varepsilon_X = \varepsilon_{AgCl/Ag} + \varepsilon_{j,X} - \frac{2{,}303RT}{F} log\, a_{H^+,X} \qquad (5.76)$$

Considerând că potenţialele de joncţiune sunt egale, din relaţiile (5.75) şi (5.76) se obţine expresia:

[5] Denumirea actuală a acestei instituţii este National Institute of Standards and Technology (NIST); pagina web: http://www.nist.gov.

$$pH_X = pH_S + (\varepsilon_X - \varepsilon_S)\frac{F}{2{,}303RT} \quad (5.77)$$

Ecuaţia (5.77) este **relaţia de definiţie operaţională a pH-ului** şi exprimă posibilitatea de a calcula pH-ul unei probe pe baza măsurătorilor de T.E.M.. Aplicarea relaţiei (5.77) implică două condiţii:

(1) Asigurarea condiţiilor pentru care să fie valabilă relaţia $\varepsilon_{j,S} = \varepsilon_{j,X}$.

(2) Cunoaşterea cu exactitate a pH-ului unei alte soluţii (soluţie standard).

Asigurarea egalităţii potenţialelor de joncţiune este dificil de realizat în practică, întrucât presupune ca matricea soluţiei cu pH cunoscut să fie identică cu cea a soluţiei cu pH necunoscut, iar valoarea pH_S să fie cât mai apropiată de pH_X. Dacă soluţiile sunt diluate (pH în domeniul 3 – 11) şi au tăria ionică sub 0,1 mol/l, potenţialele de joncţiune au valori mici şi se pot neglija fără a introduce erori prea mari.

În medii puternic acide sau puternic bazice, precum şi în medii neapoase, potenţialele de joncţiune din cele două celule au valori mari şi pot fi foarte diferite. Pentru a depăşi această problemă, determinarea pH-ului se poate realiza în două etape. Într-o primă etapă se determină pH-ul aproximativ al probei în raport cu un standard, S1, apoi se reiau măsurătorile în raport cu un standard S2, cu pH-ul cât mai apropiat de valoarea determinată pentru probă în prima etapă. Cea de-a doua măsurătoare este mai precisă decât prima, deoarece potenţialele de joncţiune în celulele S2 şi, respectiv, X au valori apropiate.

Cunoaşterea exactă a pH-ului unor soluţii, numite **standarde de pH** (Tabelul 5.5), a fost asigurată prin elaborarea unei proceduri experimentale, propuse de Bates şi Guggenheim. Metoda a fost adoptată pe plan internaţional sub denumirea de Metoda NBS şi este descrisă în secţiunea următoare.

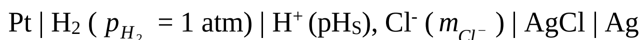
Tabelul 5.5: Standarde de pH, conform recomandărilor NBS.

Substanţa	**Concentraţia***	**pH_S la 25°C**
Tartrat acid de potasiu ($C_4H_5O_6K$)	sol. saturată	3,557
Citrat biacid de potasiu ($C_6H_7O_7K$)	0,05	3,776
Ftalat acid de potasiu ($C_8H_5O_4K$)	0,05	4,008
KH_2PO_4 /Na_2HPO_4	0,025 / 0,025	6,865
KH_2PO_4 /Na_2HPO_4	0,008695 / 0,03043	7,413
$Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$	0,01	9,180
$NaHCO_3$ /Na_2CO_3	0,025 / 0,025	10,012

* mol de substanţă dizolvată per kg de apă

b) Metoda NBS pentru determinarea pH-ului cu electrodul de hidrogen

Metoda NBS de determinare a pH-ului cu un electrod de hidrogen utilizează o celulă făra joncţiune lichidă, având următoarea structură:


Pt | H_2 (p_{H_2} = 1 atm) | H^+ (pH_S), Cl^- (m_{Cl^-}) | AgCl | Ag

Soluţia studiată conţine clorură de potasiu cu concentraţie cunoscută (m_{Cl^-}), care asigură funcţionarea electrodului de referinţă. Tensiunea electromotoare a celulei de mai sus se măsoară cu precizie şi se corelează cu concentraţiile ionice prin relaţia următoare:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^o_{AgCl/Ag} - 2{,}303\frac{RT}{F}log(f_{Cl^-} m_{Cl^-}) - 2{,}303\frac{RT}{F}log\, a_{H^+} \quad (5.78)$$

Este util ca mărimile necunoscute (a_{H^+} şi f_{Cl^-}) să fie grupate sub forma unei expresii notate cu *f(pH)*, definită astfel:

$$f(pH) = -log(a_{H^+} f_{Cl^-})$$

Prin rearanjarea relaţiei (5.78) rezultă:

$$f(pH) = \frac{F}{2{,}303RT}(\varepsilon_{cel} - \varepsilon^o_{AgCl/Ag}) + log\, m_{Cl^-} \quad (5.79)$$

Pentru a determina pH-ul cu ajutorul relaţiei de mai sus, ar trebui să se cunoască coeficientul de activitate al ionului Cl^-. Cum acest lucru este imposibil, se recurge la repetarea măsurătorilor pentru valori din ce în ce mai mici ale concentraţiei clorurii. Prin extrapolarea graficului de corelaţie *f(pH)* - m_{Cl^-}, rezultă valoarea $f^o(pH)$, care corespunde unei diluţii infinite ($m_{Cl^-} = 0$). Pentru astfel de condiţii, se poate calcula coeficientul de activitate al ionului de clor ($f^o_{Cl^-}$), cu ajutorul relaţiei Debye-Hückel.

Ţinând cont de faptul că:

$$f^o(pH) = -log(a_{H^+} f_{Cl^-})^o = pH_S - log\, f^o_{Cl^-}, \quad (5.80)$$

se poate calcula pH-ul soluţiei studiate, folosind relaţia:

$$pH = f^o(pH) + log\, f^o_{Cl^-} \quad (5.81)$$

Precizia acestei metode de determinarea a pH-ului este de ± 0,01 unităţi de pH. Metoda este foarte laborioasă şi se utilizează numai pentru a măsura pH-ul soluţiilor standard sau pentru lucrări cu caracter de cercetare ştiinţifică.

c) Determinarea pH-ului cu electrodul de sticlă

Măsurarea pH-ului unei soluţii, utilizând ca electrod indicator electrodul cu membrană de sticlă, se realizează cu ajutorul instrumentelor numite **pH-metre**. Aceste instrumente sunt milivoltmetre de mare precizie (precizie de cel puţin ± 0,001 V), a căror scală este gradată în unităţi de pH, ca urmare a corelaţiei liniare dintre pH şi T.E.M. a celulei:

$$pH_{indicat} = a + b\varepsilon_{cel} \qquad (5.82)$$

unde a şi b sunt parametri reglabili ai pH-metrului.

Funcţia de etalonare a electrodului de sticlă (ecuaţia 5.52), se reformulează astfel:

$$pH_{proba} = a' + b'\varepsilon_{cel}, \qquad (5.83)$$

în care $a' = -\varepsilon_0 / S$ şi $b' = 1/S$ sunt parametrii celulei cu electrod de sticlă.

Etalonarea pH-metrului presupune reglarea mărimilor a şi b astfel încât să fie îndeplinite condiţiile $a = a'$ şi $b = b'$. În acest scop se utilizează două soluţii standard de pH.

Prima soluţie standard se alege astfel încât pH-ul său să fie cât mai apropiat de pH-ul de zero al electrodului de sticlă. Se reglează apoi parametrul a până când valoarea indicată de instrument este pH-ul soluţiei standard (reglaj numit de asimetrie).

Reglarea parametrului b se face în raport cu o a doua soluţie standard de pH, aceasta operaţie fiind denumită reglaj de pantă sau reglaj de sensibilitate.

După etalonare se poate efectua determinarea rapidă şi precisă a pH-ului unui mare număr de probe fāra a fi necesară recalibrarea frecventă a pH-metrului. Totuşi, datorită modificării lente în timp a unor parametri, cum ar fi potenţialul de asimetrie, este recomandabil să se verifice zilnic instrumentul cu ajutorul unor soluţii etalon şi să se repete, la nevoie, etalonarea.

O atenţie specială trebuie acordată temperaturii de lucru. Este indicat ca temperatura probei să fie egală cu cea a soluţiilor etalon. În plus, trebuie să se ţină seama de faptul că pH-ul unei soluţii standard este uşor dependent de temperatură, abaterile fiind tabelate în lucrări de specialitate. Dacă există diferenţe mari între temperatura probei şi cea a soluţiilor standard, se poate recurge la corecţii efectuate cu ajutorul unor reglaje speciale, cu care este prevăzut pH-metrul.

5.7.2. Metoda dreptei de calibrare

Pornind de la observaţia că funcţia de etalonare în analiza potenţiometrică este o dreaptă în coordonate $\varepsilon_{cel} = f(pX)$, anume:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_0 + S \cdot pX, \qquad (5.84)$$

pentru determinarea concentraţiei sau activităţii analitului dintr-o probă se utilizează frecvent **metoda dreptei de calibrare**. Această metodă constă în prepararea unui set de soluţii etalon pentru care matricea este identică cu cea a probei. Pentru fiecare soluţie etalon se măsoară T.E.M. a celulei electrochimice şi se reprezintă graficul de etalonare în forma $\varepsilon_{cel} - pX$. Se determină parametrii dreptei de corelaţie (ε_0 şi S) prin metoda grafică sau prin metoda celor mai mici pătrate (Secţiunea 2.1.1). Panta dreptei de calibrare reprezintă sensibilitatea electrodului şi se exprimă în funcţie de panta teoretică prin relaţia:

$$S = \frac{\Delta\varepsilon_{cel}}{\Delta pX} = \boldsymbol{s} \cdot S_t \qquad (5.85)$$

Concentraţia analitului se determină după măsurarea T.E.M. corespunzătoare probei, ε_x, fie prin metoda interpolării grafice, fie cu ajutorul ecuaţiei dreptei de calibrare (5.84):

$$c_{pr} = 10^{-(\varepsilon_x - \varepsilon_0)/S} \qquad (5.86)$$

Metoda dreptei de calibrare este simplă şi se poate aplica pentru determinări analitice în flux. În cazul în care nu se poate asigura o compoziţie ionică asemănătoare în soluţiile etalon şi în proba de analizat, metoda poate conduce la erori semnificative datorită variaţiei potenţialului de joncţiune pe parcursul determinărilor. Un calcul simplu arată că o variaţie minimă a potenţialului de joncţiune de ±1 mV poate conduce la erori de cel puţin ± 4*z* % în determinarea activităţii analitului, *z* fiind sarcina ionului respectiv. Atunci când există dificultăţi legate de reproducerea matricei, se aplică metode bazate pe variaţia controlată a concentraţiei analitului (Secţiunile 5.7.3 şi 5.7.4). Aceste metode implică cunoaşterea pantei electrodului (*S*).

5.7.3. Metoda adaosului unic de soluţie standard

Datele generale asupra acestei metode au fost prezentate în Capitolul 2. În această secţiune se revine asupra acestei metode pentru a se evidenţia aspectele particulare întâlnite în cazul metodei potenţiometrice.

Se consideră un volum V_o din proba de concentraţie necunoscută c_x. Se măsoară T.E.M. a celulei, ε_x. Pe baza funcţiei de etalonare (5.84) rezultă relaţia:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_0 - S \log c_x \qquad (5.87)$$

în care *S* reprezentă panta dreptei de etalonare, determinată aşa cum s-a indicat în Secţiunea 5.7.2. Această relaţie se poate rescrie în forma:

$$10^{-\varepsilon_x/S} = 10^{-\varepsilon_0/S} \cdot c_x \qquad (5.88)$$

sau:

$$10^{-\varepsilon_x/S} = \boldsymbol{K} \cdot c_x \qquad (5.89)$$

care este o funcţie de corelaţie de forma $y = \boldsymbol{K} \cdot c_x$, unde $y = 10^{-\varepsilon_x/S}$.

În continuare se adaugă în probă un volum exact măsurat (V_a, în l) din soluţia unui reactiv de concentraţie exact cunoscută (c_a, în mol/l). Acest reactiv se alege astfel încât, în urma adaosului, cantitatea de analit din probă să se modifice în mod previzibil. Substanţa adăugată poate fi însuşi analitul sau un reactiv de titrare. În primul caz, în soluţie nu se produce nici o reacţie chimică, dar concentraţia analitului creşte în mod controlat. În al doilea caz, se produce o reacţie chimică între analit şi reactivul adăugat, care conduce la micşorarea

concentraţiei analitului. Pentru simplitate se va considera că analitul reacţionează cu reactivul de titrare în raport molar 1:1. Raţionamentul de mai jos poate fi adaptat cu uşurinţă pentru cazul unui raport de reacţie diferit de 1. După efectuarea adaosului, concentraţia analitului în proba de analizat devine:

$$c_1 = \frac{c_x V_o \pm c_a V_a}{V_o + V_a} \tag{5.90}$$

semnul + fiind asociat cazului în care se efectuează adaos de analit iar semnul - corespunde adaosului de reactiv de titrare. T.E.M. măsurată după adaos (ε_1) se corelează cu concentraţia analitului printr-o relaţie de tipul expresiei (5.89), care conduce la relaţia:

$$10^{-\varepsilon_1/S} = \boldsymbol{K} \cdot \frac{c_x V_o \pm c_a V_a}{V_o + V_a} \tag{5.91}$$

Notând $\Delta\varepsilon = \varepsilon_x - \varepsilon_1$, din raportul relaţiilor (5.89) şi (5.91) se obţine relaţia pentru calculul concentraţiei analitului în probă:

$$c_x = \pm \frac{c_a V_a}{(V_o + V_a) \cdot 10^{\Delta\varepsilon/S} - V_o} \tag{5.92}$$

Dacă volumul adaosului este neglijabil în raport cu volumul iniţial al probei, se poate face aproximarea $V_o + V_a \cong V_o$. Metoda prezintă dezavantajul că utilizează numai două valori experimentale, ceea ce poate determina cumularea erorilor. Pentru a evita acest inconvenient, se recomandă aplicarea metodei adaosurilor succesive, descrise în secţiunea următoare.

5.7.4. Metoda adaosurilor succesive (metoda Gran)[6]

Această metodă constă în modificarea succesivă a concentraţiei analitului prin adaos treptat de soluţie etalon a analitului sau a unui reactiv de titrare. Pentru fiecare adaos de reactiv (V_a) se măsoară T.E.M. a celulei, ε, care se corelează cu concentraţia totală a analitului, după cum rezultă din relaţia (5.91):

$$(V_o + V_a) \cdot 10^{-\varepsilon/S} = \boldsymbol{K} \cdot (c_x V_o \pm c_a V_a) \tag{5.93}$$

Notând prin *y* expresia:

$$y = (V_o + V_a) \cdot 10^{-\varepsilon/S} \tag{5.94}$$

se observă corelaţia liniară dintre *y* şi mărimea V_a. Panta dreptei de corelaţie este pozitivă în cazul adaosului de soluţie etalon a analitului şi negativă atunci când se adaugă soluţie etalon a unui reactiv de titrare (Fig. 5.14). Prin extrapolarea graficului la $y = 0$, se obţine volumul de adaos pentru care este valabilă relaţia:

[6] G. Gran, *Calculation of Equivalence Volumes in Potentiometric Titration*, Disertation, Stockholm, The Royal Institute of Technology, 1981; G. Gran, *Anal. Chim. Acta*, **206** (1988) 111.

$$\left|(V_a)_{y=0}\right| \cdot c_a = c_x \cdot V_o \qquad (5.95)$$

Barele verticale indică valoarea absolută a mărimii astfel încadrate.

În final se calculează concentraţia analitului din probă:

$$c_x = \frac{\left|(V_a)_{y=0}\right| \cdot c_a}{V_o} \qquad (5.96)$$

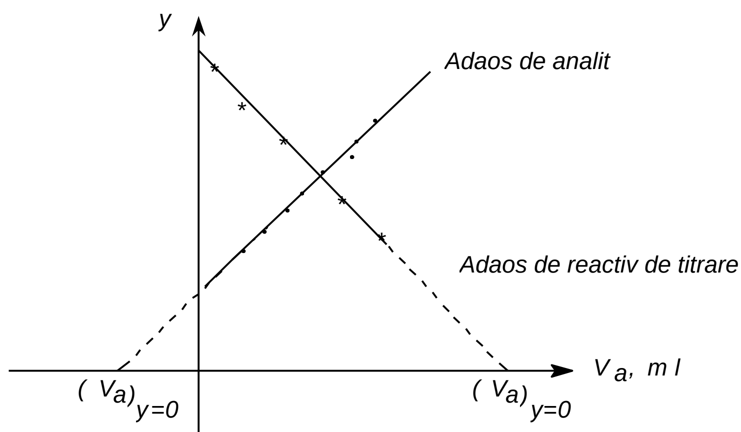


Fig. 5.14: Reprezentarea datelor experimentale conform metodei Gran.

Metodele bazate pe variaţia controlată a concentraţiei analitului necesită cunoaşterea sensibilităţii electrodului indicator, care se determină experimental din panta dreptei de etalonare reprezentate în forma $\varepsilon = f(pX)$. Această dreaptă se obţine cu soluţii etalon având compoziţia (tăria ionică) cât mai apropiată de cea a probelor analizate, după cum s-a precizat în Secţiunea 5.7.2.

5.7.5. Titrări potenţiometrice

După cum s-a menţionat în Capitolul 2, analiza chimică prin metode instrumentale se poate efectua fie în varianta directă, fie în varianta indirectă. În al doilea caz, metoda potenţiometrică este utilizată pentru a se urmări desfăşurarea reacţiei de titrare în vederea determinării punctului final.

Deşi metodele instrumentale de analiză au cunoscut o amplă dezvoltare şi diversificare, analiza volumetrică (titrimetria) reprezintă în continuare una dintre metodele analitice cu numeroase aplicaţii. Principalul element de progres în acest domeniu este constituit de automatizarea metodei, cu consecinţe pozitive asupra calităţii rezultatelor analitice şi a productivităţii.

Automatizarea operaţiei de titrare se realizează cu ajutorul a două componente de bază: sistemul de control asupra adaosului de titrant şi sistemul de indicare a punctului final. Indicarea potenţiometrică a punctului final prezintă numeroase avantaje, permiţând, prin alegerea judicioasă a electrodului indicator, determinarea unui mare număr de substanţe. Electrodul indicator se poate alege

astfel încât să se poată urmări fie concentraţia analitului, fie cea a titrantului sau a unui alt compus implicat în reacţia de titrare (Tabelul 5.6).

Toate reacţiile de titrare cunoscute din titrimetria clasică pot fi, în principiu, adaptate pentru procedura automată, cu condiţia găsirii unui sistem adecvat pentru indicarea instrumentală a punctului final.

Tabelul 5.6: Exemple de titrări potenţiometrice.

Analit	*Titrant*	*Electrod indicator*	*Reacţia de titrare*
H^+	OH^-	Electrod de sticlă [a)]	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$
Cl^-	Ag^+	Ag | AgCl | Cl^- [a)]	$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl\downarrow$
F^-	La^{3+}	EIS pentru F^- [a)]	$3F^- + La^{3+} \rightarrow LaF_3\downarrow$
OH^-	H^+	Electrod de sticlă [b)]	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$
Hg^{2+}	I^-	EIS pentru I^- [b)]	$Hg^{2+} + 4I^- \rightarrow [HgI_4]_{2-}$
SO_4^{2-}	Pb^{2+}	EIS pentru Pb^{2+} [b)]	$SO_4^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow PbSO_4\downarrow$
Fe^{2+}	Ce^{4+}	Pt, Au [c)]	$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$ [(7)]
Fe^{2+}	$Cr_2O_7^{2-}$	Pt, Au [c)]	$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

a) Electrod indicator al concentraţiei analitului
b) Electrod indicator al concentraţiei titrantului
c) Electrod redox

În varianta sa cea mai simplă, titrarea automată presupune utilizarea unei biurete prevăzute cu o valvă acţionată electromagnetic. Instrumentul de măsură este prevăzut cu un comparator de tensiune, astfel că, atunci când tensiunea celulei indicatoare este egală cu o valoare prestabilită, corespunzătoare punctului final, biureta se închide automat.

Titratoarele avansate (Fig 5.15) includ o pompă dozatoare, acţionată mecanic. Semnalul provenit de la electrodul indicator se înregistrează ca funcţie de volumul de titrant iar punctul de echivalenţă se determină pe curba de titrare astfel obţinută.

Înregistrarea numerică a datelor, cu ajutorul unui sistem de calcul, permite prelucrarea lor ulterioară pentru înlăturarea fluctuaţiilor întâmplătoare (zgomot), derivarea (Secţiunea 2.1.2) sau prelucrarea prin metoda Gran (Secţiunea 5.6.4). În acest fel, se îmbunătăţesc apreciabil precizia şi acurateţea rezultatelor. În plus, titratorul poate fi prevăzut cu un schimbător automat de probe care urmează a fi titrate fără intervenţia directă a unui operator (procedura de lucru *in line*). Programe de calcul mai complexe realizează prelucrarea avansată a datelor şi prezentarea lor sub forma buletinelor de analiză.

[7]Primele studii legate de utilizarea sulfatului de ceriu în analiza chimică au fost realizate de Ion Atanasiu (1894 - 1978), Profesor de Electrochimie la Şcoala Politehnică din Bucureşti, considerat ca fiind fondatorul cerimetriei (A. Căluşaru şi Em. Bratu, *Rev. Roum. Chim.*, **25** (1980) 3).

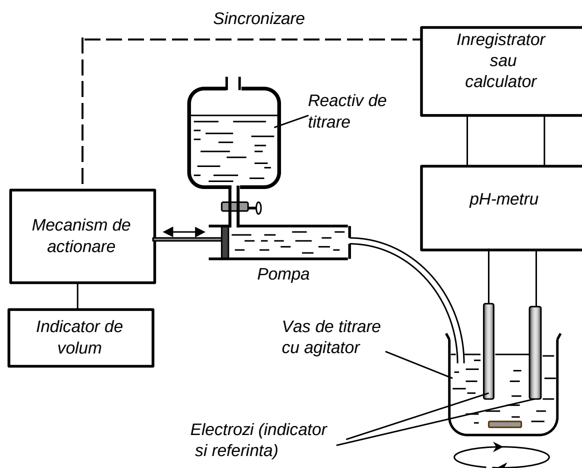


Fig. 5.15: Schema unui titrator automat.

Asemănător din punct de vedere constructiv este instrumentul cunoscut ca **pH-stat**. Cu ajutorul pompei dozatoare, acţionate automat, acest instrument adaugă probei o soluţie de acid sau bază tare, astfel încât pH-ul să se menţină la o valoare prestabilită. Prin înregistrarea volumului adăugat în funcţie de timp, se poate măsura viteza de reacţie pentru reacţii cu formare de ioni H^+ sau OH^-. pH-statul este larg utilizat pentru studiul reacţiilor catalizate de enzime sau a reacţiilor de hidroliză în chimia organică.

Probleme

---

1. *La etalonarea unui pH-metru au rezultat datele din tabelul de mai jos:*

pH (25 °C)	*2,04*	*7,05*	*9,205*
ε_{cel} *(mV)*	*+258,0*	*-37,5*	*-164,5*

După încheierea etapei de etalonare, pentru o probă de apă reziduală s-a măsurat tensiunea electromotoare ca fiind ε_{cel} *= + 20,5 mV. Să se determine sensibilitatea electrodului şi pH-ul probei.*

---

2. *Pentru a determina conţinutul de anion* F^- *dintr-o probă de apă reziduală cu volumul* V_o *= 10 ml s-a aplicat metoda potenţiometrică, utilizând în acest sens un electrod indicator al ionului* F^-*. Tensiunea electromotoare a celulei electrochimice constituite a fost 66,2 mV. Într-o altă probă de apă reziduală, având acelaşi volum, se adaugă 1 ml soluţie etalon de* F^- *de concentraţie 0,0207 mol/l, după care se măsoară o tensiune electromotoare de 28,6 mV. Să se calculeze concentraţia anionului* F^- *în probă, cunoscând panta electrodului S = 59,1 mV/unitate pF.*

---

3. *Tensiunea electromotoare a unei celule electrochimice, în care electrodul indicator este un EIS pentru* S^{2-}*, măsurată într-o probă necunoscută, conţinând ionul* S^{2-}*, cu volumul* V_o *= 100 ml, este - 845 mV. După adăugarea în probă a 1 ml soluţie* $AgNO_3$ *0,1 mol/l, tensiunea electromotoare a celulei s-a măsurat ca fiind - 839 mV. Care este concentraţia anionului* S^{2-} *în proba iniţială? Se consideră* ***s****= 1,00 iar temperatura este 25 °C.*

---

4. *Să se calculeze activitatea ionilor de* Na^+ *într-o probă conţinând calciu, dacă eroarea produsă la analiza* Ca^{2+} *cu un EIS pentru calciu este de 10%. Se consideră activitatea ionului de* Ca^{2+} 10^{-3} *mol/l, coeficientul* ***s****= 1,00 iar temperatura de 25°C. Coeficientul de selectivitate al membranei în raport cu ionul de* Na^+ *este* k_{Na} *= 0,002.*

Bibliografie

1. R. G. Compton, G. H. W. Sanders, *Electrode Potentials*, Oxford University Press, Oxford, 1996.
2. Florinel-Gabriel Bănică, *Potentiometric Sensors*, în *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*, Wiley, Chichester, 2012, Cap. 10.
3. P. L. Bailey, *Analysis with Ion-Selective Electrodes*, Heyden, London, 1980.
4. K. Cammann, *Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden: eine Einführung*, Springer, Berlin, 1977; *Working with Ion-Selective Electrodes: Chemical Laboratory Practice*, Springer, Berlin, 1979.
5. A. K. Covington, *Ion-Selective Electrode Methodology*, CRC Press, Boca Raton, 1979.
6. V. Coşofreţ, *Membrane Electrodes in Drug-Substances Analysis*, Pergamon Press, Oxford, 1982.
7. H. Freiser, *Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry*, Plenum Press, New York, 1978.
8. J. Havas, *Ion- and Molecule-Selective Electrodes in Biological Systems*, Springer, Berlin, 1985.
9. J. Koryta, *Ion-Selective Electrodes*, Cambridge University Press, Cambridge, 1975.
10. J. Koryta, K. Stulík, *Ion-Selective Electrodes*, Cambridge University Press, Cambridge, 1983.
11. W. E. Morf, *The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport*, Elsevier, Amsterdam, 1981.
12. R. C. Thomas, *Ion-Sensitive Intracellular Microelectrodes: How to Make and Use Them*, Academic Press, London, 1978.
13. D. G. Davis, *Potentiometric Titrations*, în C. L. Wilson, D. W. Wilson (coord.), *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. IIA, Elsevier, Amsterdam, 1964, p. 65 - 173.
14. G. Svehla, *Automatic Potentiometric Titrations*, Pergamon Press, 1978.
15. E. P. Serjeant, *Potentiometry and Potentiometric Titrations*, Wiley, New York, 1984. Ediţia a II-a , Krieger Publishers, Malabar, Fla, 1991.
16. H. Galster, *pH Measurement: Fundamentals, Methods, Applications, Instrumentation*, VCH, Weinheim, 1991.

17. G. F. Blackburn, *Chemically Sensitive Field Effect Transistors*, în A. P. F. Turner, I. Karube. G. Wilson (coord.), *Biosensors: Fundamental and Applications*, Oxford University Press, Oxford, 1987, p. 481.

18. P. Bergveld, A. Sibbald, *Analytical and Biomedical Applications of Ion-Selective Field Effect Transistor*, în G. Svehla (coord.), *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. 23, Elsevier, Amsterdam, 1988.

19. I. Lundström, A. van den Berg, B. H. van der Schoot, H. H. van den Vlekkert, M. Armgarth, *Field Effect Chemical Sensors*, în W. Göpel, J. Hesse, J. N. Zemel (coord.), *Sensors: A Comprehensive Survey*, Vol. 2, Part I, VCH Wienheim, 1991, p. 467.

CAPITOLUL 6

METODE VOLTAMETRICE DE ANALIZĂ

În cazul metodelor potenţiometrice de analiză, prezentate în Capitolul 5, semnalul analitic este reprezentat de tensiunea electromotoare generată de celula electrochimică în condiţii de echilibru, adică pentru o valoare nulă a curentului electric.

O categorie aparte a metodelor electroanalitice este reprezentată de metodele de tip electrolitic: voltametria şi coulometria, care sunt prezentate în capitolele 6, respectiv 7. În cazul acestor metode se asigură desfăşurarea unui proces de electroliză furnizând sistemului energie de la o sursă externă.

Metodele voltametrice de analiză au la bază măsurarea curentului electrolitic generat printr-o reacţie electrochimică la care participă direct sau indirect analitul. Electrodul la nivelul căruia are loc această reacţie se numeşte electrod de lucru, şi se caracterizează prin aceea că are o suprafaţă extrem de mică (de ordinul mm^2 sau μm^2). Din această cauză, curentul electrolitic înregistrat este de ordinul μA sau chiar mai mic. În conformitate cu legile electrolizei, cantitatea de substanţă transformată prin reacţia electrochimică este neglijabilă şi nu se produc schimbări semnificative în compoziţia soluţiei pe durata experimentului.

Aplicarea practică a acestor metode presupune înregistrarea şi interpretarea **curbelor de polarizare,** reprezentând dependenţa între curent şi potenţial.

Celula electrochimică utilizată poartă numele de **celulă voltametrică** şi include un **electrod de lucru** şi un **electrod de referinţă**. Ansamblul electrozilor se poate completa cu un **electrod auxiliar** atunci când căderea de tensiune ohmică pe celulă este mai mare de 1 mV.

Electrodul de lucru (având potenţialul notat ε) poate avea forme şi dimensiuni diferite, fiind confecţionat din metal inert (Pt, Au), grafit pirolitic sau carbon vitros, materiale semiconductoare (oxid de staniu sau indiu), mercur (picătură de mercur sau film de mercur depus pe un suport metalic) sau este un electrod cu suprafaţa modificată. Suprafaţa electrodului de lucru este relativ mică, motiv pentru care electrodul este polarizabil. În această varietate de tipuri de materiale utilizate pentru confecţionarea electrodului de lucru se distinge

electrodul de mercur. Pentru acesta, domeniul de potenţiale de reducere accesibil este deosebit de larg comparativ cu cel înregistrat pe celelalte materiale, deoarece supratensiunea de descărcare a hidrogenului pe mercur este foarte mare. Limita anodică a domeniului de potenţiale pentru electrodul de mercur este determinată de potenţialul redox al sistemului Hg/Hg_2^{2+}. În plus, în cazul electrodului de mercur picurător, prin reînnoirea periodică a electrodului, studiile nu sunt perturbate prin contaminarea suprafeţei electrodului cu produşii reacţiei electrochimice.

Electrodul de referinţă (având potenţialul notat ε_{ref}) se alege astfel încât potenţialul său să nu varieze în mod semnificativ, chiar dacă este străbătut de un curent de intensitate moderată. Cu alte cuvinte, electrodul de referinţă trebuie să fie un electrod nepolarizabil.

Dacă se aplică celulei electrolitice o tensiune electrică *U*, atunci potenţialele de electrod vor satisface condiţia:

$$U = \varepsilon_{ref} - \varepsilon$$

Deoarece potenţialul electrodului de referinţă este constant, rezultă că orice variaţie a tensiunii *U* are drept urmare doar modificarea potenţialului electrodului de lucru. În acest fel, potenţialul electrodului de lucru poate fi variat după un anumit program, pentru a studia modul în care curentul electrolitic depinde de potenţial. Exemple de curbe de variaţie a potenţialului în timp sunt prezentate în Fig. 6.1.

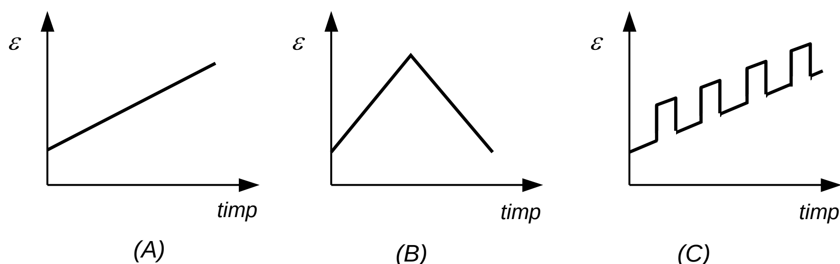


Fig. 6.1: Modele de programare a variaţiei în timp a potenţialului electric aplicat celulei voltametrice în cazul următoarelor metode: (A) polarografie şi voltametrie cu baleiaj liniar; (B) voltametrie ciclică; (C) puls-polarografie diferenţială.

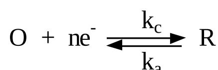
6.1. Curbe de polarizare pentru procese de electrod reversibile

Un proces electrochimic implică o succesiune de etape, etapa principală fiind reacţia cu transfer de electroni, care are loc la interfaţa electrod-soluţie şi deci, are un caracter heterogen. Alte etape în desfăşurarea reacţiei electrochimice sunt procesele de transport (migrare, difuziune şi convecţie) şi reacţiile chimice în fază omogenă cuplate cu reacţia electrochimică. În această secţiune se va face

o scurtă prezentare a datelor teoretice utile pentru a explica forma curbelor de polarizare curent – potenţial în cazul proceselor de electrod simple, frecvent întâlnite în metodele electrochimice de analiză, cu scopul final de a introduce noţiunile teoretice necesare pentru prezentarea aplicaţiilor analitice ale metodelor voltametrice. Aspectele legate de cinetica reacţiilor electrochimice sunt abordate în detaliu în Secţiunea 6.2.

6.1.1. Viteza de reacţie a unui proces de electrod

Se va considera cazul tipic al unei reacţii de electrod fără transformări chimice precedente sau posterior transferului electronic:



k_c şi k_a reprezintă constantele de viteză pentru reducere (reacţia catodică) şi, respectiv, oxidare (reacţia anodică). Fiecare dintre cele două reacţii parţiale se poate desfăşura cu o viteză proprie, definită conform principiilor generale ale cineticii chimice, după cum urmează:

$$v_c = -\frac{1}{A} \cdot \frac{dN_O}{dt} = \frac{1}{A} \cdot \frac{dN_R}{dt} \tag{6.1}$$

$$v_a = -\frac{1}{A} \cdot \frac{dN_R}{dt} = \frac{1}{A} \cdot \frac{dN_O}{dt} \tag{6.2}$$

unde N_O şi N_R reprezintă numărul de moli transformaţi pentru speciile O şi respectiv R. În relaţiile de mai sus, derivata reprezintă cantitatea de substanţă transformată în unitatea de timp. Derivata se raportează la suprafaţa electrodului, *A*, pentru a se obţine o valoare independentă de acest parametru. Semnul "-" a fost introdus pentru ca valoarea vitezei de reacţie să fie pozitivă, deoarece derivatele dN_O/dt în relaţia (6.1), respectiv dN_R/dt în relaţia (6.2), au semn negativ, ca urmare a scăderii în timp a numărului de moli de reactant O, respectiv R.

Recurgând din nou la principiile generale ale cineticii chimice, rezultă că viteza de reacţie este proporţională cu concentraţia reactantului, constanta de proporţionalitate fiind reprezentată de constanta de viteză respectivă:

$$v_c = k_c \cdot c_{O,i} \tag{6.3}$$

$$v_a = k_a \cdot c_{R,i} \tag{6.4}$$

Indicii “i” ataşaţi simbolului pentru concentraţie arată că trebuie luată în considerare valoarea concentraţiei la interfaţa electrod-soluţie, acesta fiind locul de desfăşurare a reacţiei electrochimice. În condiţiile desfăşurării reacţiei electrochimice, la interfaţa electrod-soluţie are loc formarea sau dispariţia unor specii chimice. Rezultă că, în general, concentraţiile speciilor O şi R la interfaţă sunt diferite de concentraţiile aceloraşi specii în volumul soluţiei, marcate prin indicele “s”, ceea ce se exprimă prin relaţiile:

$$c_{O,i} \neq c_{O,s} \quad (6.5)$$

$$c_{R,i} \neq c_{R,s} \quad (6.6)$$

În Tabelul 6.1 se prezintă comparativ caracteristicile cinetice ale reacţiilor chimice în sistem omogen şi cele ale reacţiilor electrochimice. Cele din urmă au un caracter heterogen, ceea ce se reflectă în definiţia vitezei de reacţie ca şi în unităţile de măsură pentru viteza de reacţie şi constanta de viteză.

Tabelul 6.1: Comparaţie între caracteristicile cinetice ale reacţiei chimice în sistem omogen şi cele ale reacţiei electrochimice, ca proces în sistem heterogen.

	Sistem omogen	**Reacţie electrochimică**
Reacţia	$Q \xrightarrow{k} P$	$O + ne^- \xrightarrow{k_c} R$ $R \xrightarrow{k_a} O + ne^-$
Viteza de reacţie (definiţie)#	$v = -\frac{1}{V}\frac{dN_Q}{dt} = \frac{1}{V}\frac{dN_P}{dt}$	$v_c = -\frac{1}{A}\cdot\frac{dN_O}{dt} = \frac{1}{A}\cdot\frac{dN_R}{dt}$
Unităţi de măsură	$mol \cdot m^{-3}s^{-1}$	$mol \cdot m^{-2}s^{-1}$
Influenţa concentraţiei	$v = k \cdot c$	$v_c = k_c \cdot c_{O,i}$
Constanta de viteză (unităţi de măsură)	s^{-1}	$m \cdot s^{-1}$ sau $cm \cdot s^{-1}$

#) *V* - volumul sistemului; *A* - suprafaţa electrodului

În cazul unei reacţii reversibile viteza de reacţie totală, *v*, se exprimă astfel:

$$v = v_c - v_a = k_c c_{O,i} - k_a c_{R,i} \quad (6.7)$$

Dacă sistemul se află în stare de echilibru, $v_c = v_a$, iar viteza totală de reacţie este nulă.

6.1.2. Semnificaţia cinetică a curentului electrolitic

Se disting două tipuri de reacţii electrochimice (Fig. 6.2), anume **reacţii catodice** sau de reducere, care determină apariţia unui curent catodic (Fig. 6.2 (a)) şi **reacţii anodice** sau de oxidare, care determină apariţia curentului anodic (Fig. 6.2 (b)). În continuare vom adopta, prin convenţie, semnul "+" pentru

curentul catodic şi semnul “-“ pentru curentul anodic. Această convenţie este conformă cu convenţia polarografică, larg adoptată în literatura de specialitate[1].

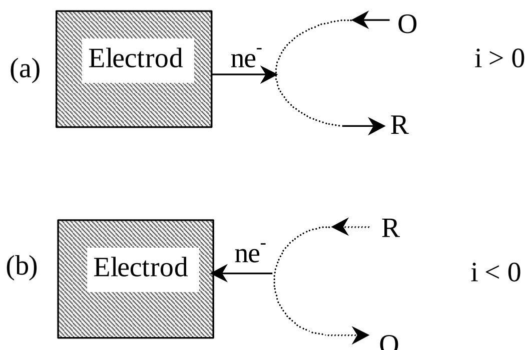


Fig. 6.2: Reprezentarea schematică a proceselor cu transfer de sarcină de tip catodic (a) şi respectiv anodic (b).

Conform definiţiei generale a curentului electric, **curentul electrolitic** este dat de cantitatea de electricitate care traversează celula electrochimică în unitatea de timp:

$$i = \frac{dQ}{dt} \qquad (6.8)$$

Pe de altă parte, conform legilor electrolizei (Faraday), $Q = nFN$, unde N reprezintă numărul de moli de substanţă redusă sau oxidată. Rezultă de aici relaţia:

$$i = nF\frac{dN}{dt} \qquad (6.9)$$

Numărul de moli de substanţă (O sau R) transformaţi prin reacţia electrochimică în unitatea de timp şi pe unitatea de suprafaţă de contact electrod-soluţie reprezintă tocmai viteza de reacţie, v. Rezultă următoarea relaţie generală între curentul electrolitic şi viteza de reacţie:

$$i = nFAv \qquad (6.10)$$

care arată că intensitatea curentului electrolitic este direct proporţională cu viteza reacţiei electrochimice.

Mărimea cinetică accesibilă determinărilor experimentale este curentul electrolitic total, care este proporţional cu viteza de reacţie totală, definită conform relaţiei (6.7). Ca urmare, curentul electrolitic are forma:

[1] Conform convenţiei IUPAC curentul anodic (pentru procese de oxidare) se marchează cu semnul “+“, iar curentul catodic (pentru procese de reducere) se marchează cu semnul “-“.

$$i = nAFv_c - nAFv_a \qquad (6.11)$$

În mod formal, pe baza relaţiei (6.11), se poate considera că intensitatea totală este egală cu suma algebrică a două componente: **curentul catodic** (i_c)şi **curentul anodic** (i_a):

$$i = i_c + i_a \qquad (6.12)$$

în care:

$$i_c = nFAv_c \text{ (curent catodic sau de reducere, } i_c > 0) \qquad (6.13)$$

$$i_a = -nAFv_a \text{ (curent anodic sau de oxidare, } i_a < 0) \qquad (6.14)$$

Dacă reacţia electrochimică se află la **echilibru** ($v_c = v_a$), pe baza relaţiilor (6.13) şi (6.14) rezultă că **starea de echilibru** a unei reacţii electrochimice se caracterizează prin valoare nulă a curentului electrolitic total. În aceste condiţii, concentraţiile speciilor O şi R la suprafaţa electrodului sunt identice cu concentraţiile respective din volumul soluţiei:

$$(c_{O,i})_{eq} = c_{O,s} \qquad (6.15)$$

$$(c_{R,i})_{eq} = c_{R,s} \qquad (6.16)$$

Uneori este mult mai util să se folosească, în locul curentului electrolitic, **densitatea de curent**, *j*, definită ca raportul între intensitatea curentului şi suprafaţa electrodului:

$$j = i / A \qquad (6.17)$$

Altfel spus, densitatea de curent (în A/cm^2) reprezintă intensitatea curentului electrolitic pentru cazul în care suprafaţa electrodului este egală cu unitatea. Fig. 6.3 prezintă în mod schematic componentele densităţii de curent total, *j*:

$$j = j_c + j_a \qquad (6.18)$$

unde cele două componente rezultă a fi:

$$j_c = nFv_c = nFk_c c_{O,i} \qquad (6.19)$$

$$j_a = -nFv_a = -nFk_a c_{R,i} \qquad (6.20)$$

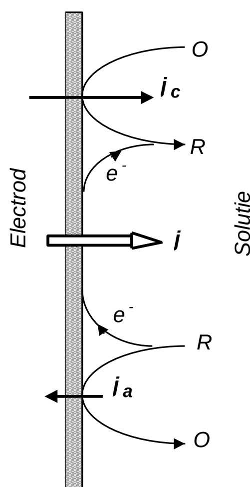


Fig. 6.3: Reprezentarea schematică a componentelor densităţii de curent la interfaţa electrod-soluţie.

6.1.3. Starea de polarizare a unei semicelule

În condiţii de echilibru, potenţialul de electrod (ε_{eq}) se corelează cu concentraţiile speciilor O şi R prin ecuaţia lui Nernst:

$$\varepsilon_{eq} = \varepsilon^o + \frac{RT}{nF} ln \frac{c_{O,s}}{c_{R,s}} \qquad (6.21)$$

Dacă însă are loc o reacţie electrochimică în condiţii de neechilibru, atunci concentraţiile reactantului şi produsului la suprafaţa electrodului se modifică. Conform relaţiei lui Nernst, în care se introduc valorile pentru $c_{O,i}$ şi $c_{R,i}$, potenţialul de electrod are o valoare ε, diferită de ε_{eq}. Pentru a indica abaterea reacţiei de la starea de echilibru s-a introdus noţiunea de **supratensiune** (η), definită prin relaţia (6.22):

$$\eta = \varepsilon - \varepsilon_{eq} \qquad (6.22)$$

Starea de neechilibru a sistemului (când $\eta \neq 0$) este denumită şi **stare de polarizare** iar electrodul aflat în această stare este un **electrod polarizat**. Se poate spune deci că supratensiunea indică gradul de polarizare a unui electrod. În cazul metodelor voltametrice de analiză se utilizează electrozi de lucru polarizabili, spre deosebire de metodele potenţiometrice, care solicită utilizarea electrozilor nepolarizabili, semnalul analitic fiind în acest caz potenţialul de electrod măsurat în condiţii de echilibru (detalii asupra acestor noţiuni se găsesc în Secţiunea 6.2).

Starea de neechilibru (de polarizare) este starea în care reacţiile opuse (parţiale) au viteze diferite. Cu alte cuvinte, reacţia de reducere se desfăşoară mai rapid decât reacţia de oxidare sau invers. Experimental, starea de polarizare se

poate impune fie prin metoda potenţiostatică, fie prin metoda amperostatică. Metoda potenţiostatică presupune impunerea unui potenţial de electrod cu o valoare diferită de ε_{eq}, ceea ce determină desfăşurarea cu viteze diferite a reacţiilor directă şi inversă şi deci un curent electrolitic nenul. Metoda amperostatică (galvanostatică) implică impunerea unui curent electrolitic nenul, ceea ce determină modificarea potenţialului la o valoare diferită de valoarea de echilibru.

Supratensiunea poate fi catodică ($\eta < 0$) sau anodică ($\eta > 0$). Atunci când supratensiunea este foarte mare, reacţia decurge unidirecţional. Astfel, la supratensiune catodică mare, reacţia anodică decurge practic cu viteză nulă şi, deci, curentul electrolitic total este determinat de curentul catodic. Similar, la supratensiune anodică mare, curentul electrolitic este determinat numai de componenta anodică. Aceste observaţii sunt valabile atât pentru sisteme rapide, cât şi pentru sisteme lente. Mai multe detalii asupra cineticii reacţiilor electrochimice sunt prezentate în Secţiunea 6.2.

6.1.4. Influenţa fenomenelor de transport asupra proceselor electrochimice

S-a arătat anterior că intensitatea curentului electrolitic depinde de concentraţia reactantului la interfaţa electrod-soluţie. Deoarece această mărime are o relevanţă analitică minoră, este important să se deducă relaţia între curent şi concentraţia analitică propriu-zisă, în condiţiile în care aceasta nu este modificată semnificativ de procesul de electroliză (curent foarte mic, durată scurtă a experimentului). În acest scop, se va recurge la legile care guvernează transportul de substanţă între interfaţă şi soluţie, atunci când echilibrul este perturbat de o reacţie electrochimică:


$O + ne^- \rightarrow R$

Pentru simplificarea tratării, se va considera că R nu este prezent iniţial, iar cantitatea formată pe parcursul experimentului este neglijabilă ($c_{R,s} = 0$). Aşa cum s-a precizat mai sus, atunci când sistemul O/R se află în condiţii de polarizare, concentraţiile la suprafaţa electrodului ale speciilor implicate în reacţia electrochimică vor fi diferite de cele din volumul soluţiei. Diferenţele de concentraţie create între zona interfeţei electrod - soluţie şi volumul soluţiei determină difuziunea substanţelor O, respectiv R, din zonele mai concentrate spre zonele diluate, aşa cum indică săgeţile din Fig. 6.4. Reamintim că difuziunea este un proces spontan, care se produce în orice sistem cu o distribuţie neuniformă a concentraţiilor şi care tinde să readucă sistemul la starea omogenă. În cazul unei reacţii electrochimice, se produc simultan două procese cu efecte opuse: (i) reacţia electrochimică propriu-zisă, care tinde să producă variaţii ale concentraţiei cu distanţa (Fig. 6.4) şi (ii) difuziunea, care tinde să compenseze distribuţia neuniformă a concentraţiilor.

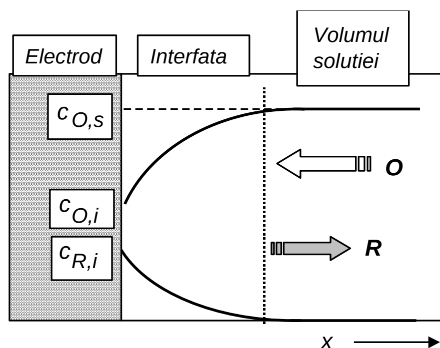


Fig. 6.4: Profilul de concentraţie a speciilor O şi R în soluţie. Prin *x* s-a notat distanţa de la electrod, măsurată după o direcţie perpendiculară pe suprafaţa acestuia.

În continuare se va considera situaţia în care transportul de substanţă în soluţie se realizează exclusiv prin difuziune, deci soluţia nu este supusă agitării mecanice (regim neconvectiv) iar participarea cuplului O/R la transportul prin migrare este practic neglijabilă deoarece în soluţie se află un electrolit indiferent în exces.

Se defineşte **fluxul masic**, *J* (în $mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$) ca fiind cantitatea de substanţă (în moli) care traversează în unitatea de timp o secţiune având aria egală cu unitatea:

$$J = \frac{1}{A}\frac{dN}{dt} \tag{6.23}$$

Pentru cazul particular al reacţiei electrochimice, este important să se definească fluxul de substanţă O care ajunge la suprafaţa electrodului (la $x = 0$ în Fig. 6.4), unde se desfăşoară reacţia electrochimică:

$$\left(J_O\right)_{x=0} = \frac{1}{A}\frac{dN_O}{dt} \tag{6.24}$$

Acesta este egal cu fluxul de substanţă R, produsă la suprafaţa electrodului:

$$\left(J_R\right)_{x=0} = \frac{1}{A}\frac{dN_R}{dt} \tag{6.25}$$

Corelând relaţiile (6.1) şi (6.13) cu relaţia (6.24), rezultă următoarea corelaţie între curentul electrolitic şi fluxul masic la suprafaţa electrodului:

$$i_c = -nAF(J_O)_{x=0} \tag{6.26}$$

Deoarece cantitatea de substanţă O transformată în unitatea de timp este egală cu cantitatea de substanţă R produsă în unitatea de timp, relaţia (6.26) se reformulează astfel:

$$i_c = nAF(J_R)_{x=0} \qquad (6.27)$$

Pentru a stabili corelaţia dintre curentul electrolitic şi concentraţiile speciilor O şi R la suprafaţa electrodului şi în volumul soluţiei se vor lua în considerare **ecuaţiile difuziunii** (legile lui Fick, Fig. 6.5). Pentru cazul difuziunii monodimensionale către o suprafaţă plană, legile difuziunii se exprimă prin relaţiile următoare:

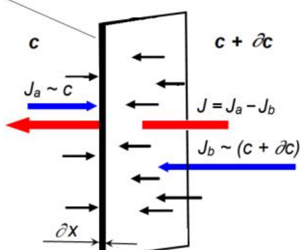
- Prima lege a lui Fick: $$J(t) = -D\frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \qquad (6.28)$$

- A doua lege a lui Fick: $$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial J(t)}{\partial x} \qquad (6.29a)$$

sau $$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \qquad (6.29b)$$

în care D reprezintă coeficientul de difuziune al speciei transportate prin difuziune, exprimat în $cm^2 \cdot s^{-1}$, caz în care concentraţia se exprimă în mmol/l. Derivata din membrul drept al ecuaţiei (6.28) poartă numele de gradient de concentraţie. Prima lege a difuziunii arată că fluxul este direct proporţional cu gradientul de concentraţie, constanta de proporţionalitate fiind coeficientul de difuziune. Semnul "-" indică faptul că fluxul este dirijat în sensul opus sensului de creştere a concentraţiei.

A doua lege a difuziunii exprimă faptul că acumularea de substanţă într-un volum infinitezimal este proporţională cu variaţia (gradientul) fluxului în punctul considerat.



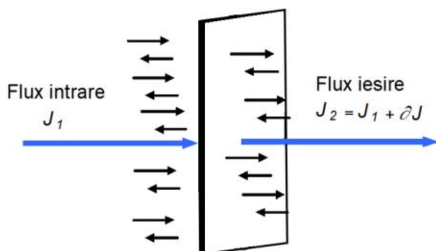


Fig. 6.5: Deducerea ecuaţiilor difuziunii.

Regimul staţionar de difuziune se realizează atunci când se asigură condiţia:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = 0 \qquad (6.30a)$$

ceea ce implică următoarele relaţii:

$$\begin{cases} \forall x, & c(x) = const. \\ \forall t, & J(t) = const., \ \ deci \ \ i(t) = const. \\ J_O = -J_R \end{cases}$$

Regimul nestaţionar de difuziune se caracterizează prin starea descrisă de ecuaţia:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} \neq 0 \qquad (6.30b)$$

ceea ce implică relaţiile:

$$\begin{cases} c(x,t) \neq const. \\ J = J(t) \Rightarrow i = i(t) \end{cases}$$

După cum rezultă din relaţiile de mai sus, se poate stabili cu uşurinţă corelaţia dintre curent şi derivatele concentraţiei în funcţie de timp şi distanţă. Pentru scopuri analitice este însă necesar să se cunoască relaţia între curent şi concentraţia propriu-zisă a analitului în probă. Aceasta presupune rezolvarea ecuaţiilor diferenţiale ale difuziunii, ţinând seama de condiţiile iniţiale şi la limită:

Condiţii iniţiale, la t = 0 (înainte de începerea electrolizei):

$$\begin{cases} c_{O,i} = c_{O,s} \\ c_{R,i} = c_{R,s} \end{cases}$$

Condiţii limită (la suprafaţa electrodului şi respectiv la o distanţă foarte mare de suprafaţă, unde concentraţia nu este influenţată de reacţia electrochimică):

- pentru $x = 0$, $\quad i_c = nAFD_O \left(\dfrac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0}$ (6.31)

- pentru $x \to \infty$, $\ c_{O,i} = c_{O,s}$

Pentru a rezolva ecuaţiile difuziunii se va recurge, în continuare, la o metodă aproximativă (metoda lui Nernst), care are avantajul unei tratări matematice simple. Această metodă foloseşte următoarele ipoteze simplificatoare:

① Variaţia de concentraţie are loc numai într-un strat de soluţie învecinat cu electrodul (numit **strat de difuziune**) având grosimea δ_O. Pentru a defini grosimea stratului de difuziune (Fig. 6.6) se trasează tangenta la profilul de concentraţie real, în punctul pentru care $x = 0$. Limita stratului de difuziune se află la intersecţia tangentei cu orizontala corespunzătoare concentraţiei $c_{O,s}$. În stratul de difuziune (adică pentru $x < \delta_O$) concentraţia speciei O este mai mică decât concentraţia sa analitică, în vreme ce concentraţia speciei R este mai mare decât concentraţia sa analitică, aşa cum s-a indicat prin reprezentarea profilului de concentraţie al celor două specii în Fig. 6.4. În volumul soluţiei ($x \geq \delta_O$) concentraţiile speciilor O şi R sunt egale cu concentraţiile analitice respective.

② În stratul de difuziune concentraţiile variază liniar (Fig. 6.6).

③ Transportul de substanţă în stratul de difuziune se realizează exclusiv prin difuziune, convecţia putând fi prezentă numai pentru $x \geq \delta_O$.

④ Procesele de electrod decurg în regim staţionar. Aceste condiţii se realizează cu bună aproximaţie dacă soluţia este supusă agitării cu o viteză constantă.

Pe baza acestui model simplificat se calculează cu uşurinţă gradientul de concentraţie în stratul de difuziune:

$$\left(\frac{\partial c_O}{\partial x}\right)_{0<x<\delta} = \frac{c_{O,s} - c_{O,i}}{\delta_O} \tag{6.32}$$

Ca urmare, fluxul masic, exprimat de prima lege a lui Fick, devine:

$$\left(J_O\right)_{x=0} = -\frac{D_O}{\delta_O}(c_{O,s} - c_{O,i}) \tag{6.33a}$$

Se va nota în continuare prin mărimea m_O raportul:

$$m_O = \frac{D_O}{\delta_O} \tag{6.33b}$$

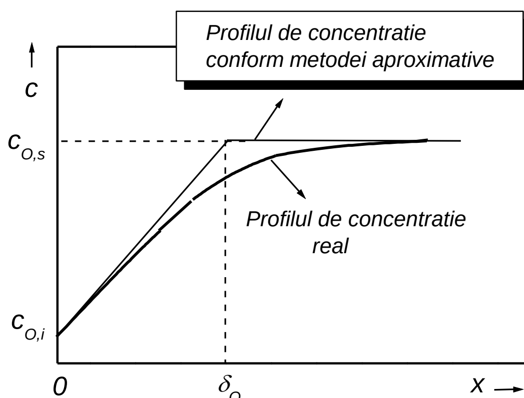


Fig. 6.6: Variaţia concentraţiei speciei O în stratul de difuziune şi în volumul soluţiei.

Această mărime se numeşte **coeficient de transfer de masă** pentru specia O şi are valoare constantă în anumite condiţii experimentale date, fiind determinată de vâscozitatea soluţiei şi de temperatură. În determinările în regim hidrodinamic coeficientul de transfer de masă depinde şi de viteza de curgere a soluţiei în raport cu suprafaţa electrodului. În mod analog se defineşte coeficientul de transfer de masă pentru specia R, $m_R = D_R / \delta_R$. Ca urmare, pe baza relaţiei (6.33a) rezultă următoarea expresie a curentului electrolitic de reducere:

$$i_c = nAFm_O(c_{O,s} - c_{O,i}) \quad (6.34)$$

Într-un mod analog se poate deduce corelaţia curent – concentraţie pentru un proces anodic:

$$i_a = -nAFm_R(c_{R,s} - c_{R,i}) \quad (6.35)$$

6.1.5. Curenţi-limită difuzionali

Se consideră reacţia catodică:



$$O + ne^- \rightarrow R$$

Viteza reacţiei de electrod depinde de potenţialul electrodului de lucru iar modul în care se corelează aceste mărimi este ilustrat prin setul de reprezentări din Fig. 6.7, care prezintă profilul de concentraţie pentru specia O la diverse potenţiale de electrod.

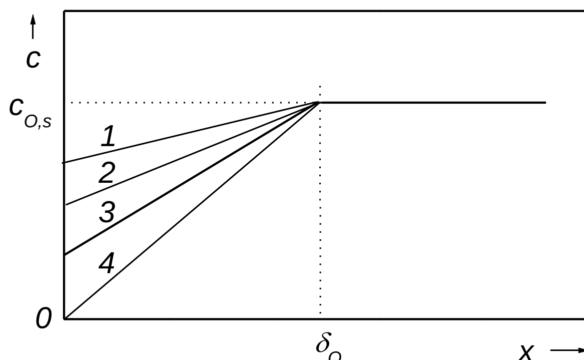


Fig. 6.7. Profilul de concentraţie a speciei O la diverse potenţiale de electrod. Supratensiunea catodică creşte (în valoare absolută) de la 1 la 4.

Pe măsură ce potenţialul aplicat devine mult mai mic decât potenţialul de echilibru ($\eta < 0$), viteza reacţiei catodice creşte exponenţial până atinge o valoare limită maximă. În aceste condiţii, concentraţia speciei O la suprafaţa electrodului

se micşorează până când $c_{O,i} \to 0$ (curba 4, Fig. 6.7). Micşorarea concentraţiei speciei O la suprafaţa electrodului determină creşterea fluxului de substanţă până la o valoare maximă, corespunzătoare situaţiei $c_{O,i} \approx 0$. Curentul înregistrat în aceste condiţii poartă numele de **curent-limită de difuziune catodic** ($i_{c,d} = (i_c)_{\eta \to -\infty}$)**.** Pe baza relaţiei (6.34) se deduce următoarea expresie a curentului limită de difuziune catodic:

$$i_{c,d} = nAFm_O c_{O,s} \qquad (6.36)$$

Dacă se consideră desfăşurarea reacţiei anodice:



rezultă că atunci când $\varepsilon > \varepsilon_{eq}$, viteza reacţiei anodice se măreşte, ceea ce determină micşorarea concentraţiei speciei R la suprafaţa electrodului, $c_{R,i}$. Atunci când $\eta \to \infty$, viteza de reacţie atinge valoarea maximă posibilă, ceea ce determină un flux maxim de substanţă R. În aceste condiţii se înregistrează **curentul-limită de difuziune anodic** ($i_{a,d} = (i_a)_{\eta \to \infty}$) care se exprimă prin relaţia:

$$i_{a,d} = -nAFm_R c_{R,s} \qquad (6.37)$$

Curentul-limită de difuziune (anodic sau catodic) prezintă câteva particularităţi, anume, este independent de potenţialul de electrod, este proporţional cu fluxul maxim posibil în sistem şi este direct proporţional cu concentraţia analitică a speciei supuse transformării electrolitice. Această ultimă caracteristică constituie baza pentru determinări analitice prin metode voltametrice.

6.1.6. Ecuaţia curbei de polarizare în regim staţionar

Se consideră reacţia de electrod reversibilă, care implică participarea cuplului redox O/R:



Se presupune că în soluţie sunt prezente ambele componente ale cuplului redox iar potenţialul de electrod este apropiat (dar nu egal) de potenţialul de echilibru. Sistemul se află în condiţii de neechilibru şi, ca urmare, se produce modificarea concentraţiilor la suprafaţa electrodului, astfel încât să fie satisfăcută relaţia lui Nernst în raport cu aceste concentraţii:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{nF} ln \frac{c_{O,i}}{c_{R,i}} \qquad (6.38)$$

În această relaţie, ε reprezintă valoarea potenţialului de electrod, impusă cu ajutorul sursei de tensiune la care este conectată celula. Situaţia este diferită de cea întâlnită în metodele potenţiometrice, în care valoarea potenţialului (la curent nul) se stabileşte spontan, în funcţie de concentraţiile speciilor O şi R.

Concentraţiile $c_{O,i}$ şi $c_{R,i}$ nu pot fi determinate direct, dar pot fi exprimate în funcţie de curent şi de concentraţiile analitice ($c_{O,s}$ şi $c_{R,s}$), cu ajutorul expresiilor pentru curentul electrolitic, deduse în secţiunea precedentă. Astfel, dacă transportul de substanţă se realizează exclusiv prin difuziune, atunci curentul electrolitic este determinat de fluxul de substanţă O, conform relaţiei (6.34):

$$i = nFAm_O(c_{O,s} - c_{O,i}) \qquad (6.39)$$

sau de fluxul de substanţă R, conform relaţiei (6.35):

$$i = -nFAm_R(c_{R,s} - c_{R,i}) \qquad (6.40)$$

Luând în considerare relaţia (6.36) care exprimă curentul-limită de difuziune catodic, rezultă cu ajutorul relaţiei (6.39) următoarea expresie pentru concentraţia speciei O la suprafaţa electrodului:

$$c_{O,i} = \frac{i_{c,d} - i}{nFAm_O} \qquad (6.41)$$

Similar, luând în considerare relaţia (6.37), din ecuaţia (6.40) se determină concentraţia speciei R la suprafaţa electrodului ca fiind:

$$c_{R,i} = \frac{i - i_{a,d}}{nFAm_R} \qquad (6.42)$$

Cu ajutorul acestor ecuaţii, care exprimă concentraţiile speciilor O şi R la suprafaţa electrodului, relaţia (6.38) capătă forma:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{nF} ln \frac{m_R}{m_O} + \frac{RT}{nF} ln \frac{i_{c,d} - i}{i - i_{a,d}} \qquad (6.43)$$

Aceasta exprimă corelaţia dintre potenţialul de electrod şi curentul electrolitic în condiţii de neechilibru. Aşa cum se va demonstra în continuare, curba curent-potenţial, corespunzătoare ecuaţiei (6.43), are forma reprezentată în Fig. 6.8 prin curba 1. O curbă de polarizare cu acest aspect este tipică şi se numeşte **undă** sau **treaptă**. Denumirea de undă a fost adoptată datorită asemănării acestei curbe cu profilul unui val sau al unei unde pe suprafaţa apei.

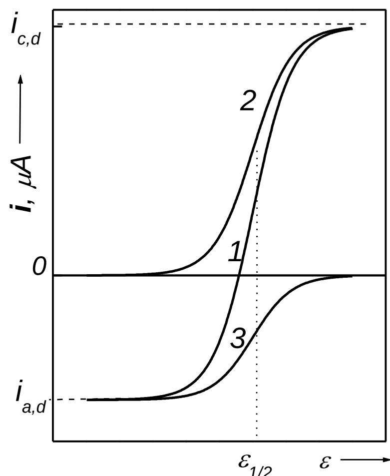


Fig. 6.8: Forma curbei de polarizare pentru o reacţie de electrod rapidă şi reversibilă, pentru situaţiile:

(1) $c_{R,s} \neq 0;\ c_{O,s} \neq 0$

(2) $c_{R,s} = 0;\ c_{O,s} \neq 0$

(3) $c_{O,s} = 0;\ c_{R,s} \neq 0$.

Primii doi termeni în relaţia (6.43) au valori constante. Valoarea particulară a potenţialului, egală cu suma acestor doi termeni, se numeşte **potenţial de semiundă:**

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^o + \frac{RT}{nF} ln \frac{m_R}{m_O} \qquad (6.44)$$

Această valoare rezultă atunci când al treilea termen este nul, adică pentru $(i_{c,d} - i)/(i - i_{a,d}) = 1$. De aici rezultă că valoarea particulară a curentului, corespunzătoare potenţialului de semiundă, este semi-suma curenţilor-limită:

$$i = \frac{i_{c,d} + i_{a,d}}{2} \qquad (6.45)$$

Potenţialul de semiundă nu depinde de concentraţiile speciilor O şi R, fiind o mărime constantă, caracteristică cuplului O/R într-un anumit mediu de reacţie. Primul termen din relaţia (6.44) este potenţialul redox standard al cuplului O/R. Al doilea termen are, în general, o valoare neglijabilă, deoarece coeficienţii de difuziune şi grosimea stratului de difuziune pentru speciile O şi R, deşi depind de compoziţia mediului, au valori relativ apropiate. Coeficienţii de difuziune pot influenţa semnificativ curentul electrolitic (conform ecuaţiilor (6.39) şi (6.40)) dar au o influenţă minoră asupra potenţialului de semiundă. În aceste condiţii potenţialul de semiundă este practic determinat de potenţialul redox standard al cuplului O/R, care este o constantă specifică. Rezultă astfel o aplicaţie extrem de importantă a potenţialului de semiundă, anume, pentru identificarea speciilor care participă la reacţia de electrod (**analiza calitativă**). Pot exista însă şi situaţii în

care raportul m_R / m_O să fie mult diferit de 1, de exemplu atunci când există diferenţe notabile între dimensiunile speciilor O şi R.

Ţinând seama de relaţia (6.44), relaţia (6.43) capătă următoarea formă:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{nF} ln \frac{i_{c,d} - i}{i - i_{a,d}} \tag{6.46}$$

de unde rezultă **ecuaţia curbei de polarizare** în forma $i = f(\varepsilon)$ pentru un proces de electrod rapid şi reversibil:

$$i = \frac{i_{c,d} + i_{a,d}\, exp\left[\frac{nF}{RT}\left(\varepsilon - \varepsilon_{1/2}\right)\right]}{1 + exp\left[\frac{nF}{RT}\left(\varepsilon - \varepsilon_{1/2}\right)\right]} \tag{6.47}$$

Curba 1 din Fig. 6.8 prezintă forma unei curbe de polarizare descrise de ecuaţia (6.47). În Fig. 6.8 s-au reprezentat şi curbele de polarizare înregistrate în două cazuri particulare, anume $c_{R,s} = 0$, ceea ce implică $i_{a,d} = 0$ (curba 2) şi $c_{O,s} = 0$, ceea ce implică $i_{c,d} = 0$ (curba 3).

În cazul în care specia R nu este prezentă iniţial în soluţie (Fig. 6.8, curba 2), se introduce în ecuaţia (6.46) condiţia $i_{a,d} = 0$. Rezultă astfel ecuaţia curbei de polarizare pentru un proces catodic (**unda catodică**):

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{nF} ln \frac{i_{c,d} - i}{i} \tag{6.48}$$

sau, în coordonate *i* - *ε*:

$$i = \frac{i_{c,d}}{1 + exp\left[\frac{nF}{RT}(\varepsilon - \varepsilon_{1/2})\right]} \tag{6.49}$$

Ecuaţia curbei de polarizare anodică (Fig. 6.8, curba 3) rezultă dacă în ecuaţia (6.46) se introduce condiţia $i_{c,d} = 0$, ca o consecinţă a condiţiei $c_{O,s} = 0$. Rezultă ecuaţia:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{nF} ln \frac{i}{i_{a,d} - i} \tag{6.50}$$

care se poate formula şi astfel:

$$i = \frac{i_{a,d}}{1 + exp\left[-\frac{nF}{RT}\left(\varepsilon - \varepsilon_{1/2}\right)\right]} \tag{6.51}$$

Ecuaţia (6.51) descrie curba de polarizare (**unda anodică**) în cazul particular în care soluţia nu conţine decât forma redusă a cuplului O/R.

Dacă ambele forme, O şi R, sunt prezente în soluţie, rezultă unda mixtă (curba 1) ca urmare a însumării curenţilor corespunzători componentei catodice (curba 2) şi componentei anodice (curba 3). De obicei, în analiza chimică se întâlnesc acele situaţii în care analitul este prezent numai în forma redusă sau numai în forma oxidată. Dacă ambele forme sunt prezente, există posibilitatea de determinare simultană a concentraţiilor individuale, cu ajutorul undei mixte. Astfel, se pot determina simultan concentraţiile speciilor Fe^{3+} şi Fe^{2+}.

Se remarcă faptul că în cazul unui proces de electrod rapid şi reversibil, controlat de etapa de transport difuzional al reactantului, potenţialele de semiundă ale undelor anodică şi catodică sunt egale între ele.

Dacă reacţia de electrod se desfăşoară cu viteză apreciabilă numai în condiţiile unei supratensiuni mari, atunci reacţia inversă nu se poate desfăşura simultan, ceea ce conferă un caracter **ireversibil** reacţiei electrochimice. Există o categorie aparte de reacţii electrochimice, al căror caracter este intermediar, din punct de vedere al gradului de reversibilitate, fiind denumite **reacţii cvasi-reversibile**.

Dacă procesul de electrod este ireversibil, curba de polarizare (6.49) îşi modifică forma, în sensul că, deşi se înregistrează acelaşi curent-limită, panta curbei de polarizare în porţiunea ascendentă este mai mică decât în cazul unui proces reversibil (Fig. 6.9 (A)). În baza acestei observaţii, curba de polarizare în cazul unui proces catodic ireversibil se exprimă printr-o relaţie asemănătoare celei obţinute în cazul unui proces reversibil (relaţia 6.49) cu deosebirea că factorul de multiplicare a diferenţei $(\varepsilon - \varepsilon_{1/2})$ este mai mic decât în cazul unui proces reversibil. Ca urmare, pentru un proces catodic ireversibil curba de polarizare se exprimă prin relaţia matematică de mai jos:

$$i = \frac{i_{c,d}}{1 + exp\left[\alpha \frac{nF}{RT}\left(\varepsilon - \varepsilon_{1/2}\right)\right]} \qquad (6.52)$$

unde coeficientul subunitar α este denumit **coeficient de transfer de sarcină**. Semnificaţia cinetică a coeficientului de transfer de sarcină va fi prezentată în Secţiunea 6.2. Pentru un proces de electrod reversibil coeficientul de transfer are valoarea particulară 1. Aşa cum s-a precizat mai sus, cele două unde au în porţiunea ascendentă pante diferite, între care există relaţia:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial \varepsilon}\right)_{\alpha=1} > \left(\frac{\partial i}{\partial \varepsilon}\right)_{\alpha<1} \qquad (6.53)$$

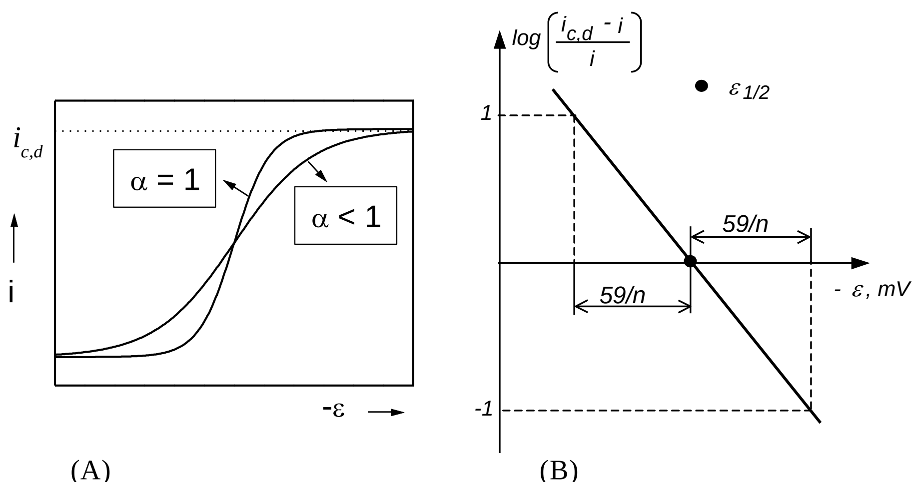


Fig. 6.9: (A) Curbe de polarizare pentru un proces catodic reversibil (α = 1) şi pentru un proces de electrod ireversibil (α <1). Se consideră că potenţialul de semiundă are aceeaşi valoare în ambele cazuri. (B) Reprezentarea logaritmică a undei catodice, conform ecuaţiei (6.48) la 25 ºC, după conversia logaritmului natural în logaritm zecimal.

În concluzie, cunoaşterea curbei de polarizare specifică unui sistem permite determinarea a doi parametri cu semnificaţie analitică: curentul-limită de difuziune şi potenţialul de semiundă. **Curentul-limită** este direct proporţional cu concentraţia substanţei care participă la reacţia de electrod, fiind util în **analize cantitative**. **Potenţialul de semiundă** depinde de potenţialul-standard al cuplului redox, dar şi de compoziţia electrolitului indiferent, fiind însă independent de concentraţia analitului. Ca urmare, potenţialul de semiundă este util în **analiza calitativă**, pentru identificarea speciei chimice care participă la reacţia de electrod. În acest scop se pot folosi date din literatura de specialitate, sub formă de tabele cuprinzând valorile potenţialelor de semiundă pentru diverse substanţe organice sau anorganice.

Nu trebuie uitat faptul că, sub influenţa tensiunii electrice aplicate celulei, se produce migrarea ionilor. În tratarea anterioară s-a neglijat acest proces, ceea ce se justifică numai dacă soluţia conţine un electrolit indiferent, în exces faţă de ionul considerat. Numărul de transport al acestuia (Secţiunea 4.2) se reduce astfel la o valoare neînsemnată, ceea ce permite să se neglijeze migrarea.

Problema migrării nu se pune în cazul moleculelor neutre. Totuşi, electrolitul indiferent este necesar şi în acest caz, pentru a se asigura transportul electricităţii prin soluţie.

Prezenţa migrării conduce la relaţii curent-concentraţie complicate şi cu utilitate analitică redusă. De aceea, prezenţa electrolitului indiferent este o condiţie esenţială în orice metodă electrochimică la curent nenul.

6.2. Cinetica reacţiilor electrochimice

Studiul vitezei cu care se desfăşoară reacţiile electrochimice constituie obiectul cineticii electrochimice. Faptul că intensitatea curentului electrolitic este direct proporţională cu viteza reacţiei de electrod oferă posibilitatea măsurării directe a vitezei. Pe de altă parte, o reacţie electrochimică este un proces heterogen cu caracter complex, care poate implica mai multe etape pur chimice. Intervin de asemenea procesele de transfer de masă şi, deseori, procese de adsorbţie pe electrod a reactantului, produsului, compuşilor intermediari sau a altor substanţe prezente în soluţie. De aceea, descrierea matematică a reacţiilor electrochimice necesită precizarea atentă a condiţiilor fizico-chimice în vederea elaborării de modele realiste şi, totodată, accesibile tratării matematice.

Caracteristicile cinetice ale sistemului considerat pot influenţa în mod direct determinările analitice prin metode electrochimice. Această afirmaţie se referă nu numai la metodele voltametrice şi polarografice, care presupun procese de electrod în regim dinamic. Aşa cum se va arăta mai departe, chiar şi determinările potenţiometrice pot fi afectate de cinetica reacţiei investigate.

Acest capitol abordează câteva probleme fundamentale ale cineticii electrochimice, punându-se accent pe importanţa acestora pentru buna înţelegere şi corecta utilizare a metodelor electrochimice de analiză.

6.2.1. Energia de activare pentru reacţiile electrochimice

Determinări experimentale au demonstrat că intensitatea curentului electrolitic este o funcţie exponenţială de potenţialul de electrod. Această dependenţă, exprimată în formă logaritmică, este cunoscută ca ecuaţia lui Tafel (1905):

$$ln\, j = a + b\eta \qquad (6.54)$$

unde j este densitatea de curent, η este supratensiunea iar a şi b reprezintă, în acestă etapă, două constante empirice.

Prin urmare, tratarea teoretică a cineticii reacţiilor electrochimice are ca obiectiv stabilirea corelaţiei dintre curent, pe de o parte, şi potenţial şi concentraţii pe de altă parte. Într-un experiment electrochimic, potenţialul de electrod şi concentraţiile reprezintă variabilele independente, deoarece pot fi modificate în mod deliberat. Curentul reprezintă variabila dependentă, a cărei valoare depinde de parametrii experimentali aleşi.

Asemenea tuturor reacţiilor chimice, reacţia electrochimică presupune tranziţia din starea iniţială spre starea finală, trecându-se printr-o stare de tranziţie cu energie maximă. Acest principiu este ilustrat în Fig. 6.10, unde se indică variaţia energiei libere a sistemului (G) în funcţie de coordonata de reacţie. Aceasta din urmă reprezintă ansamblul de coordonate spaţiale care descriu starea sistemului. Diferenţa dintre energia unei stări stabile şi energia maximă reprezintă energia de activare, $\Delta G^{\#}$, cu indicii c şi a pentru procesul de reducere şi respectiv, oxidare. Astfel, transformarea reactantului O necesită, mai întâi, modificarea parametrilor moleculari astfel încât să se ajungă la o stare de

tranziţie, având configuraţia stării finale, R (curba 1). Acest proces consumă o cantitate de energie egală cu $\Delta G^{\#}_{c,0}$, care este preluată în mod aleator de la mediul înconjurător, prin coliziuni intermoleculare. Odată atinsă starea de tranziţie, transferul electronic se poate produce foarte rapid, rezultând specia finală R (curba 2). O parte din energia excedentară este transferată către mediu în această etapă. Din cele arătate, rezultă că o creştere a temperaturii, având ca efect creşterea energiei cinetice medii a moleculelor, va determina creşterea probabilităţii de a se atinge starea de tranziţie. Ca urmare, constanta de viteză creşte cu temperatura, conform relaţiei lui Arrhenius:

$$k = \boldsymbol{A}\, exp\left(-\frac{\Delta G^{\#}}{RT} \right) \qquad (6.55)$$

unde $\boldsymbol{A}$ reprezintă o constantă independentă de temperatură, iar $\Delta G^{\#}$ este **energia de activare** a procesului considerat (în J/mol).

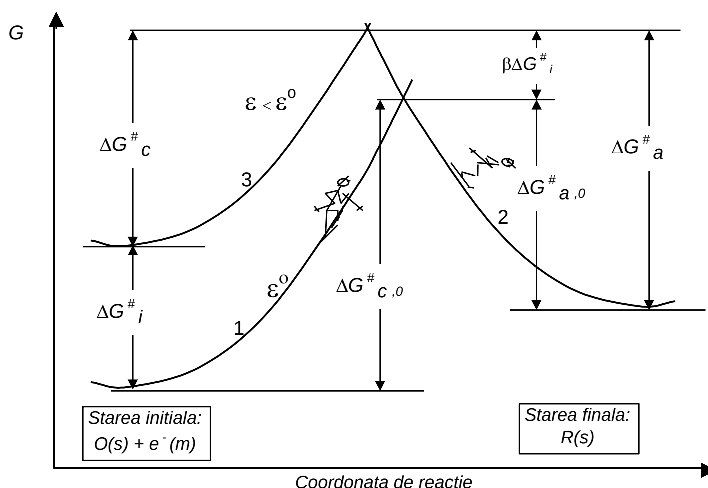


Fig. 6.10: Variaţia energiei unui sistem pe parcursul unei transformări electrochimice şi efectele potenţialului de electrod asupra energiei libere de activare.

Cele arătate mai sus sunt valabile pentru orice fel de reacţie chimică. Ceea ce este caracteristic unei reacţii electrochimice este participarea electronilor (e^-), aflaţi în stare liberă la suprafaţa electrodului metalic. Orice modificare a potenţialului de electrod atrage o schimbare a energiei electronului. Rezultă, în aceste condiţii, o translaţie a curbei de energie pentru starea iniţială, aşa cum se arată în Fig. 6.10 prin curba 3. Trebuie remarcat faptul că energia stării care nu include electronul liber (starea finală în Fig. 6.10) nu este modificată prin schimbarea potenţialului de electrod.

Pentru simplificarea raţionamentului, se va considera mai întâi starea în care potenţialul de electrod este egal cu potenţialul standard ε^o (Fig. 6.10, curbele 1 şi 2), energia de activare fiind $\Delta G^{\#}_{c,0}$ pentru reacţia de reducere şi $\Delta G^{\#}_{a,0}$ în cazul în care se produce o reacţie de oxidare.

Dacă potenţialul este modificat la o valoare mai negativă, ε, atunci energia celor n moli de electroni va creşte cu o valoare ΔG_i:

$$\Delta G_i = -nF\Delta\varepsilon \qquad (6.56)$$

unde

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon^o \qquad (6.57)$$

Aceasta atrage schimbarea energiei stării iniţiale, aşa cum se arată prin curba 3 în Fig. 6.10. Totodată, se modifică energia de activare, atât pentru reacţia catodică ($\Delta G^{\#}_c$) cât şi pentru reacţia anodică ($\Delta G^{\#}_a$). Din considerente pur geometrice, rezultă că variaţia energiei de activare este mai mică decât variaţia energiei stării iniţiale. Astfel, pentru reacţia anodică, energia de activare creşte cu $\beta\Delta G_i$, unde β este o constantă subunitară. Această schimbare reflectă faptul că o valoare mai negativă a potenţialului face mai puţin probabilă reacţia de oxidare, favorizând, totodată, reacţia de reducere. Din Fig. 6.10 se deduc următoarele relaţii între energia de activare şi potenţialul de electrod:

$$\Delta G^{\#}_a = \Delta G^{\#}_{a,0} - \beta nF\Delta\varepsilon \qquad (6.58)$$

$$\Delta G^{\#}_c = \Delta G^{\#}_{c,0} + \alpha nF\Delta\varepsilon \qquad (6.59)$$

unde $\alpha = 1 - \beta$. α şi β se numesc coeficienţi de transfer de sarcină şi indică gradul în care schimbarea potenţialului de electrod modifică energia de activare. În general, α şi β au valori apropiate de 0,5. Relaţia $\alpha + \beta = 1$ este riguros corectă numai dacă $n = 1$.

Relaţiile de mai sus demonstrează că energia de activare a reacţiilor electrochimice este dependentă de potenţialul de electrod şi poate fi modificată în limite largi prin varierea acestui parametru.

Este important de remarcat faptul că, în cazul unei reacţii chimice obişnuite, energia de activare este o constantă în condiţii date, iar viteza de reacţie poate fi schimbată numai prin varierea temperaturii.

Se pot deduce acum expresiile constantelor de viteză ca funcţii de potenţialul de electrod. În acest scop, se introduc expresiile energiei de activare ((6.58) şi, respectiv, (6.59)) în relaţia lui Arrhenius (6.55), rezultând pentru reacţia catodică :

$$k_c = k_c^{'} exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}\Delta\varepsilon\right) \qquad (6.60)$$

iar pentru cea anodică:

$$k_a = k_a^{'} exp\left(\frac{\beta nF}{RT}\Delta\varepsilon\right) \tag{6.61}$$

Constantele $k_c^{'}$ şi $k_a^{'}$ includ constanta $\boldsymbol{A}$ din ecuaţia lui Arrhenius, precum şi mărimile $\Delta G_{c,0}^{\#}$ şi, respectiv, $\Delta G_{a,0}^{\#}$.

În condiţii standard, concentraţiile lui O şi R sunt 1 mol/l, sistemul este la echilibru (v_c = - v_a) iar $\varepsilon = \varepsilon^{o}$. Aceasta conduce la concluzia că, de fapt, $k_c^{'}$ şi $k_a^{'}$ sunt egale. Valoarea lor comună se numeşte **constanta de viteză în condiţii standard**, k^o (denumită prescurtat constanta de viteză standard şi notată uneori cu simbolul k_s):

$$k_c^{'} = k_a^{'} = k^o$$

Constanta de viteză standard este o mărime deosebit de importantă, deoarece permite compararea diverselor reacţii electrochimice din punct de vedere al rapidităţii cu care se pot desfăşura. Intuitiv, este uşor de înţeles că un sistem electrochimic este cu atât mai rapid cu cât k^o este mai mare.

6.2.2. Relaţia curent – potenţial. Sisteme rapide şi sisteme lente

Expresiile pentru componentele curentului total se obţin imediat, introducând în relaţiile (6.19) şi (6.20) constantele de viteză date de relaţiile (6.60) şi, respectiv, (6.61), cu precizarea că factorul pre-exponenţial va fi k^o. Pentru simplificare se va nota raportul F / RT cu simbolul f. Rezultă astfel:

$$j_c = nFk_c c_{O,i} = nFk^o c_{O,i}\, exp(-\alpha nf\Delta\varepsilon) \tag{6.62}$$

$$j_a = -nFk_a c_{R,i} = -nFk^o c_{R,i}\, exp(\beta nf\Delta\varepsilon) \tag{6.63}$$

Curentul total rezultă din însumarea algebrică a celor două componente, conform relaţiei (6.18):

$$j = nFk^o\left[c_{O,i}\, exp(-\alpha nf\Delta\varepsilon) - c_{R,i}\, exp(\beta nf\Delta\varepsilon)\right] \tag{6.64}$$

Se observă că valoarea curentului total rezultă ca diferenţă a doi termeni exponenţiali. Primul termen (componenta catodică) creşte cu deplasarea potenţialului spre valori negative, pe când al doilea termen (componenta anodică) scade în aceste condiţii.

O reprezentare grafică a relaţiei (6.64) se poate obţine dacă se consideră că reacţia de electrod nu produce modificări semnificative ale concentraţiei la interfaţă, asfel încât se pot considera valabile egalităţile:

$$c_{O,i} = c_{O,s} \quad \text{şi} \quad c_{R,i} = c_{R,s}$$

Această aproximaţie este valabilă dacă soluţia se agită energic pentru a se realiza omogenizarea acesteia. Totodată, curentul trebuie menţinut la o valoare mult mai mică decât curentul-limită. Introducând în relaţia (6.64) concentraţiile analitice, rezultă o relaţie de tipul **Butler-Volmer**, care descrie dependenţa curentului de potenţial în cazul particular al gradienţilor de concentraţie nuli:

$$j = nFk^o \left[c_{O,s}\, exp(-\alpha nf\Delta\varepsilon) - c_{R,s}\, exp(\beta nf\Delta\varepsilon) \right] \tag{6.65}$$

În Fig. 6.11 se prezintă curbele curent-potenţial calculate cu ajutorul relaţiei Butler-Volmer (6.65) pentru valorile particulare indicate în figură.

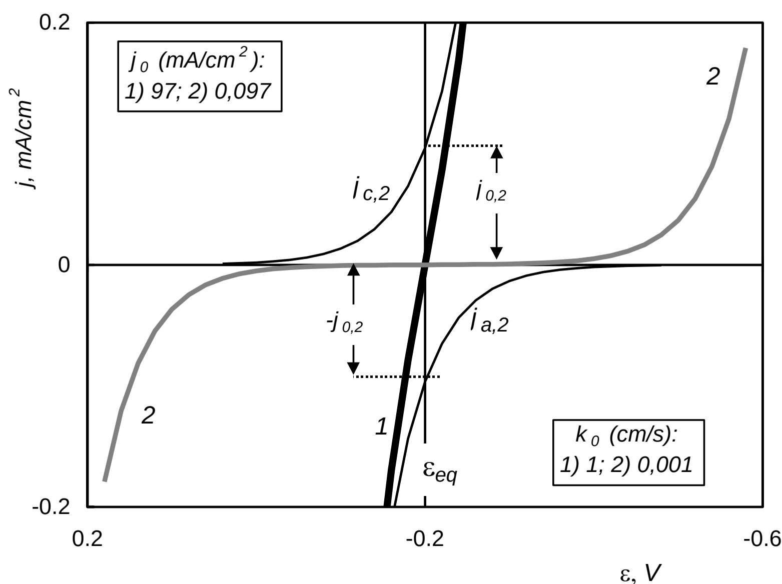


Fig. 6.11: Curbe curent – potenţial calculate pe baza relaţiei Butler-Volmer (6.65) pentru diferite valori ale constantei de viteză standard, k^o. Calculul s-a efectuat pentru următoarele condiţii: ε^o = - 0,2 V; $c_{O,s}$ = $c_{R,s}$ = 1 mol/l; α = 0,5; T = 293 K.

Din această figură se pot desprinde câteva concluzii cu caracter general. Astfel, curba 1, trasată pentru o valoare relativ mare a constantei de viteză-standard (k^o) este tipică pentru un sistem electrochimic rapid. O mică deplasare a potenţialului de la valoarea de echilibru, ε_{eq}, face ca intensitatea curentului să crească în mod semnificativ. Totodată, la valori ale potenţialului apropiate de ε_{eq}, atât componenta catodică, j_c, cât şi cea anodică, j_a, au valori comparabile. Ca urmare, mici modificări ale potenţialului de la $\varepsilon < \varepsilon_{eq}$ la $\varepsilon > \varepsilon_{eq}$

determină modificarea sensului curentului total, trecându-se de la un curent total catodic la un curent total anodic. Din acest motiv, un sistem rapid este denumit şi sistem reversibil.

Curba 2 din Fig. 6.11 reprezintă comportarea unui sistem electrochimic lent, caracterizat printr-o constantă de viteză-standard mică. Se observă că intensitatea curentului este nulă în jurul potenţialului de echilibru şi are valori semnificative numai dacă potenţialul adoptă valori foarte diferite de ε_{eq}. Cu alte cuvinte, procesul de electrod se desfăşoară cu o viteză semnificativă numai dacă supratensiunea, în valoare absolută, este suficient de mare ($|\eta| > 0,2$ V în cazul considerat). Dacă se polarizează electrodul la un potenţial care favorizează desfăşurarea electrolizei (de exemplu, ε_1 = - 0,5 V), o mică variaţie a potenţialului în sens opus (de exemplu, la ε_2 = - 0,4 V) nu va produce tranziţia de la un proces catodic la un proces anodic. Pentru a se produce o astfel de tranziţie este nevoie de modificări mari ale potenţialului, de exemplu ajustarea la ε_3 = + 0,1 V. Din acest motiv, un sistem lent este denumit adeseori şi sistem ireversibil.

O proprietate importantă a sistemelor lente este faptul că, la o supratensiune suficient de mare (în valoare absolută) una din componentele curentului total devine nulă. Astfel, în condiţiile din Fig. 6.11, pentru ε < - 0,4 V, al doilea termen din membrul drept al ecuaţiei Butler-Volmer (reprezentând componenta anodică) se anulează şi curentul total este egal cu componenta catodică:

$$j = nFk^o c_{O,s} \, exp(-\alpha nf\Delta\varepsilon) \qquad (6.66)$$

Prin logaritmare se obţine o relaţie de tip **Tafel** (6.54) sub forma:

$$ln\, j = ln(nFk^o c_{O,s}) - \alpha nf\Delta\varepsilon \qquad (6.67)$$

Reprezentarea grafică a datelor experimentale sub forma $ln\, j = f(\Delta\varepsilon)$ conduce la o linie dreaptă având panta egală cu αnf şi ordonata la origine dependentă de k^o. O astfel de reprezentare (Fig. 6.12) permite determinarea a două constante importante, α şi k^o. Totodată, o astfel de dependenţă liniară reprezintă o dovadă a caracterului ireversibil (lent) al reacţiei electrochimice considerate.

Din punct de vedere analitic, un sistem electrochimic rapid prezintă numeroase avantaje, atât în cazul potenţiometriei, cât şi al voltametriei. De aceea, este util să se cunoască motivele care determină caracterul rapid sau lent al unui sistem.

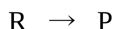
În general, un sistem are caracter rapid dacă reducerea sau oxidarea nu presupun formarea sau ruperea de legături chimice, cunoscut fiind faptul că un astfel de proces necesită energie de activare mare.

Pe de altă parte, atributele de "rapid" şi "reversibil" (respectiv "lent" şi "ireversibil") nu trebuie să fie considerate ca echivalente şi interschimbabile în orice condiţii. Caracterul rapid sau lent este definit numai de constanta de viteză standard, pe când caracterul reversibil depinde de ansamblul reacţiilor care se

produc în asociaţie cu reducerea sau oxidarea electrochimică. Astfel, un proces complex (şi totodată mai realist) poate fi reprezentat prin următoarea succesiune de reacţii:



$O + ne^- \rightarrow R$



$R \rightarrow P$

În acest caz, reacţia de reducere este urmată de transformarea speciei R printr-o reacţie chimică ulterioară. Dacă această reacţie este foarte rapidă şi ireversibilă, atunci transformarea în sens opus (de la P la O) este imposibilă şi sistemul, în ansamblu, este ireversibil, chiar dacă valoarea lui k^o este foarte mare. În schimb, dacă reacţia chimică este reversibilă şi se desfăşoară rapid în ambele sensuri, atunci sistemul se comportă ca un sistem reversibil.

Efectele reacţiei chimice se pot manifesta prin modificarea potenţialului caracteristic, cum ar fi potenţialul de semiundă în polarografie (Secţiunea 6.3). În practică se întâlnesc foarte frecvent cazuri în care reacţia cu transfer de electroni este cuplată cu reacţii chimice implicând fie specia O, fie specia R, fie ambele. Astfel de reacţii chimice pot fi reacţii de protonizare/deprotonizare sau formare/disociere de combinaţii coordinative.

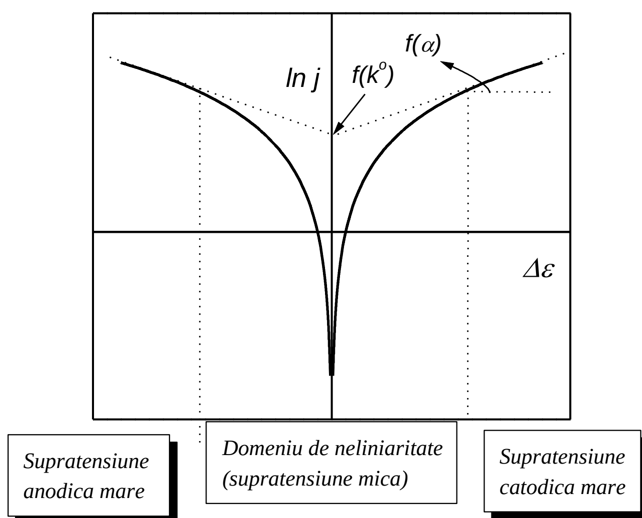


Fig. 6.12: Reprezentarea grafică a datelor experimentale sub forma $ln\, j$ vs. $\Delta\varepsilon$.

6.2.3. Reacţia electrochimică în starea de echilibru. Curentul de schimb

Starea de echilibru este o stare particulară, în care reacţiile parţiale se desfăşoară cu viteze egale şi în sensuri opuse, astfel încât viteza de reacţie totală este nulă. În cazul reacţiilor electrochimice, viteza de reacţie se poate exprima prin densitatea de curent iar condiţia de echilibru se formulează astfel:

$$j_{c,eq} = -j_{a,eq} = j_0 \quad (6.68)$$

unde j_0 reprezintă **densitatea curentului de schimb**, egală (în valoare absolută) cu fiecare dintre cele două componente atunci când sistemul este la echilibru.

Proprietăţile curentului de schimb se pot deduce aplicând relaţia (6.66) pentru cazul particular al stării de echilibru:

$$j_0 = j_{c,eq} = nFk^o c_{O,s} \exp\left[-\alpha nf(\varepsilon_{eq} - \varepsilon^o)\right] \quad (6.69)$$

Diferenţa de potenţiale din membrul drept se poate substitui ţinând cont de ecuaţia lui Nernst, valabilă pentru starea de echilibru:

$$\varepsilon_{eq} - \varepsilon^o = \frac{1}{nf} \ln \frac{c_{O,s}}{c_{R,s}} \quad (6.70)$$

Prin combinarea celor două relaţii de mai sus rezultă:

$$j_0 = nFk^o c_{O,s}^{(1-\alpha)} c_{R,s}^{\alpha} \quad (6.71)$$

Se remarcă faptul că densitatea curentului de schimb depinde atât de constanta de viteză-standard, k^o, cât şi de concentraţiile speciilor implicate, care constituie variabile experimentale. O mărime analogă, dar independentă de condiţiile experimentale, se poate defini considerând că sistemul este în starea standard, adică $c_{O,s} = c_{R,s}$ = 1 mol/l. **Rezultă astfel densitatea curentului de schimb în starea standard**, j_0^o:

$$j_0^o = nFk^o \quad (6.72)$$

Această mărime este direct proporţională cu constanta de viteză-standard şi se utilizează adeseori în locul acesteia din urmă pentru a se exprima caracteristicile cinetice ale sistemului printr-o mărime electrică. Pentru exemplificare, se indică în Fig. 6.11 valorile lui j_0 pentru un sistem lent reprezentat prin curba 2. În condiţiile particulare din această figură, $j_0 = j_0^o$. Conform ecuaţiei (6.67), j_0^o rezultă din ordonata la origine a dreptei Tafel.

În concluzie, caracterul rapid sau lent al unui sistem electrochimic poate fi indicat fie prin valoarea constantei de viteză-standard, k^o, fie prin densitatea curentului de schimb în condiţii standard, j_0^o.

6.2.4. Influenţa transferului de masă asupra cineticii proceselor de electrod

În secţiunea anterioară s-a considerat că experimentul electrochimic se desfăşoară astfel încât nu se produc modificări semnificative ale concentraţiei la suprafaţa electrodului şi, în consecinţă, s-au neglijat procesele de transfer de masă.

În general, această aproximaţie nu este satisfăcută în condiţiile specifice ale metodelor voltametrice. Dimpotrivă, desfăşurarea transferului de masă este necesară, iar modelarea matematică a acestuia permite stabilirea corelaţiei între semnalul analitic (curent) şi concentraţia reactantului, ceea ce reprezintă fundamentul teoretic al funcţiei de etalonare.

În Secţiunea 6.1.4 s-au prezentat caracteristicile sistemelor rapide (reversibile) în cazul în care transferul de masă determină viteza totală a procesului de electrod. În cele ce urmează se va prezenta o tratare mai generală, adecvată atât pentru sistemele lente, cât şi pentru cele rapide.

Ţinând seama de expresiile (6.18) – (6.20), expresia curentului total se formulează astfel:

$$j = nF(k_c c_{O,i} - k_a c_{R,i}) \tag{6.73}$$

În ipoteza că procesul se desfăşoară în regim staţionar, se poate aplica modelul Nernst al stratului de difuziune. Concentraţiile la interfaţă se exprimă cu ajutorul relaţiilor (6.41) şi (6.42) astfel:

$$c_{O,i} = \frac{j_{c,d} - j}{nFm_O} \tag{6.74}$$

$$c_{R,i} = \frac{j - j_{a,d}}{nFm_R} \tag{6.75}$$

$j_{c,d}$ şi $j_{a,d}$ reprezintă curentul-limită catodic şi respectiv, anodic, proporţionali cu concentraţiile analitice. În continuare, se va considera că valorile coeficienţilor de transfer de masă sunt egale între ele:

$$m_O = m_R = m \tag{6.76}$$

Această aproximaţie este justificată de faptul că prin oxidare sau reducere, nu se modifică în mod semnificativ coeficientul de difuziune.

Din relaţiile de mai sus rezultă următoarea expresie generală pentru curba de polarizare în regim staţionar:

$$j = \frac{k^o}{m} \frac{j_{c,d} \exp(-\alpha nf\Delta\varepsilon) + j_{a,d} \exp(\beta nf\Delta\varepsilon)}{1 + (k^o/m)[\exp(-\alpha nf\Delta\varepsilon) + \exp(\beta nf\Delta\varepsilon)]} \tag{6.77}$$

Fig. 6.13 prezintă câteva curbe de polarizare calculate cu ajutorul ecuaţiei (6.77) pentru cazul particular în care $\varepsilon^o = 0\ V;\ \alpha = \beta = 0{,}5;\ n = 1$ şi $j_{c,d} = -j_{a,d} = j_d$, curentul fiind reprezentat prin raportul j/j_d.

Curbele din Fig. 6.13 demonstrează că valoarea raportului k^o/m determină gradul de ireversibilitate al sistemului. Pentru valori foarte mari ale acestui raport (curba 1), sistemul prezintă toate caracteristicile unui sistem rapid (Fig. 6.8, curba 1). Pe măsură ce valoarea raportului k^o/m scade, se produce tranziţia de la o undă mixtă unică, tipică pentru procese rapide, la două unde distincte, cu potenţiale de semiundă caracteristice. Curbele 4 şi 5 din Fig. 6.13 au forma tipică pentru procese ireversibile în regim staţionar.

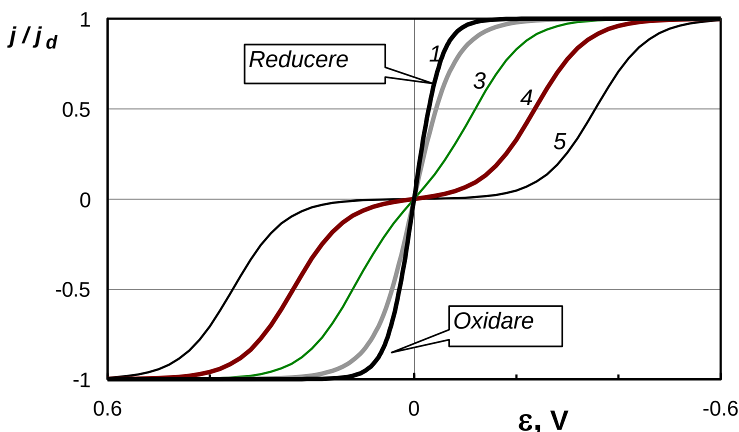


Fig. 6.13: Curbe curent – potenţial pentru diverse valori ale raportului dintre constanta de viteză şi coeficientul de transfer de masă (k^o/m): (1) 1000; (2) 1; (3) 0,1; (4) 0,01; (5) 0,001.

Caracteristicile unui proces de electrod ireversibil vor fi discutate, în continuare, pentru cazul particular al unui proces catodic. Conform Fig. 6.13, un astfel de proces se desfăşoară cu viteză semnificativă numai dacă $\Delta\varepsilon$ (negativ) este suficient de mare în valoare absolută. În astfel de condiţii, termenii exponenţiali cu argument pozitiv se anulează şi ecuaţia (6.77) capătă următoarea formă:

$$j = \frac{k^o}{m} \cdot \frac{j_{c,d}\, exp(-\alpha nf\Delta\varepsilon)}{1 + \frac{k^o}{m} exp(-\alpha nf\Delta\varepsilon)} \qquad (6.77a)$$

Ecuaţia precedentă se poate transpune în forma:

$$\frac{1}{j} = \frac{m}{j_{c,d} k^o\, exp(-\alpha nf\Delta\varepsilon)} + \frac{1}{j_{c,d}} \qquad (6.77b)$$

Din relaţia (6.36) rezultă:

$$j_{c,d} = nFmc_{O,s} \tag{6.77c}$$

Ţinând seama de aceasta, se notează:

$$nFk^o c_{O,s} exp(-\alpha nf\Delta\varepsilon) = j_k \tag{6.77d}$$

iar ecuaţia (6.77b) capătă următoarea formă:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_{c,d}} \tag{6.77e}$$

Semnificaţia curentului j_k se obţine dacă se compară ecuaţia (6.77d) cu ecuaţia (6.65). Rezultă astfel că j_k (denumit **curent cinetic**) reprezintă curentul ipotetic care s-ar obţine în absenţa unui gradient de concentraţie, adică în cazul aproximaţiei Butler-Volmer.

Ecuaţia (6.77e) permite determinarea curentului cinetic cu ajutorul datelor experimentale (j, $j_{c,d}$) obţinute în regim de transfer de masă. Valorile lui j_k sunt utile pentru determinarea constantelor k^o şi α pe baza reprezentării Tafel (Fig. 6.12).

Indicaţii asupra caracterului ireversibil rezultă şi din modul în care potenţialul de semiundă depinde de intensitatea transferului de masă. Această dependenţă se deduce, dacă, în ecuaţia (6.77b) se substituie j prin $j_{c,d}/2$ iar $\Delta\varepsilon$ prin expresia:

$$\Delta\varepsilon_{1/2} = (\varepsilon_{1/2})_{ir} - \varepsilon^o \tag{6.77f}$$

Rezultă astfel:

$$(\varepsilon_{1/2})_{ir} = \varepsilon^o - \frac{1}{\alpha nf} ln\frac{m}{k^o} \tag{6.77g}$$

Aşadar, **potenţialul de semiundă pentru un proces ireversibil** este diferit de potenţialul standard şi depinde de constanta de viteză k^o şi de coeficientul de tranfer de masă, m. În cazul unui proces catodic, intensificarea transferului de masă are drept consecinţă deplasarea potenţialului de semiundă spre valori mai negative. O variaţie în sens opus se produce în cazul unui proces anodic.

Câteva criterii pentru identificarea caracterului reversibil sau ireversibil al unui proces de electrod sunt prezentate în Tabelul 6.2. Metodele electrochimice în regim nestaţionar (Secţiuna 6.4.7) oferă o serie de criterii suplimentare pentru determinarea gradului de reversibilitate al unui proces de electrod.

Tabelul 6.2: Efectele reversibilităţii asupra unui proces de electrod de tipul $O + ne^- \rightleftarrows R$, în regim staţionar de transfer de masă.

Criteriu	Proces reversibil	Proces ireversibil
Aspectul undei mixte	Undă unică (Fig. 6.8) cu $\varepsilon_{1/2} \cong \varepsilon^o$ (ec. 6.44)	Două unde distincte, cu potenţiale de semiundă specifice (Fig. 6.13, curbele 4 şi 5)
Potenţialul de semiundă pentru o undă simplă	Independent de intensitatea transferului de masă	Dependent de intensitatea transferului de masă (ec. (6.77g))
Reprezentarea logaritmică	Linie dreaptă cu panta $(nF)/(2{,}303RT)$ (Fig. 6.9 (B))	Dreaptă, cu panta $(\alpha nF)/(2{,}303RT)$, sau o linie curbă

6.2.5. Efecte ale reversibilităţii asupra caracteristicilor analitice

În practica analitică, soluţia conţine, de obicei, numai una din formele cuplului redox. De aceea, se va analiza în continuare cazul undei ireversibile catodice, care se obţine atunci când $c_{R,s} = 0$ (ceea ce implică $j_{a,d} = 0$). Din Fig. 6.14 (A) rezultă că, indiferent de valoarea constantei de viteză, curentul-limită, înregistrat în regim staţionar, are aceeaşi valoare atât pentru unda reversibilă , cât şi pentru cea ireversibilă , ceea ce înseamnă că sensibilitatea nu este dependentă de gradul de reversibilitate al sistemului. O constantă de viteză mică are însă drept urmare desfăşurarea procesului de electrod cu supratensiune mare (- 0,35 V în Fig. 6.14 (A)). Pe de altă parte, valoarea subunitară a coeficientului de transfer α face ca panta undei ireversibile să fie mai mică, ceea ce are drept consecinţă etalarea undei pe un domeniu mai larg de potenţiale. Această caracteristică afectează în mod negativ rezoluţia metodei, deoarece creşte probabilitatea suprapunerii a două unde cu potenţiale de semiundă apropiate.

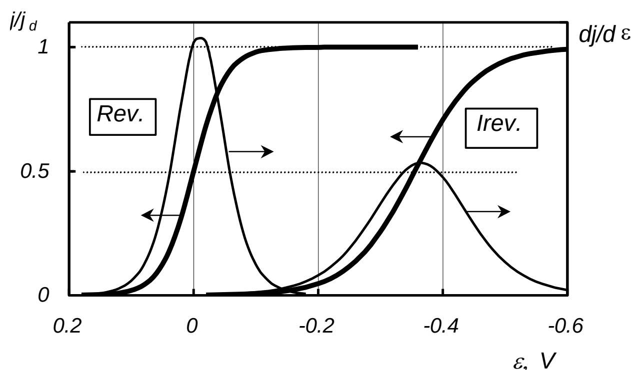


Fig. 6.14: (A) Curbe de polarizare catodice şi derivatele lor pentru un proces de electrod reversibil (Rev.) şi un proces ireversibil (Irev.), în ipoteza că potenţialul-standard este identic pentru ambele procese (ε^o = 0 V).

Totodată, valoarea maximă a derivatei (Fig. 6.14 (A)) este mai mică în cazul unui proces ireversibil. Cu oarecare aproximaţie, această caracteristică reflectă comportarea sistemelor ireversibile în cadrul metodelor voltametrice cu potenţial modulat (polarografia în curent alternativ, polarografia cu undă rectangulară, puls-polarografia diferenţială). Sensibilitatea unor astfel de metode este, în general, mai mică în cazul proceselor ireversibile. La acest inconvenient se adaugă lărgimea mai mare a picului, cu consecinţe negative asupra selectivităţii.

Rezultă că un grad de reversibilitate avansat, exprimat printr-o valoare mare a raportului k^o/m, prezintă avantaje substanţiale. Gradul de reversibilitate poate fi determinat, în principiu, prin alegerea adecvată a condiţiilor experimentale. Astfel, valoarea constantei k^o se poate mări fie prin modificarea stării chimice a analitului, fie prin alegerea unui electrod de lucru cu proprietăţi catalitice. Pe de altă parte, coeficientul de transfer de masă, m, depinde de grosimea stratului de difuziune, δ, şi scăderea acestuia poate determina conversia unui sistem rapid (reversibil) într-un sistem lent (ireversibil) cu consecinţe negative asupra caracteristicilor analitice ale metodei. Se precizează că, în cazul metodelor cu regim hidrodinamic, δ scade cu creşterea intensităţii convecţiei. Pentru metodele care presupun soluţii statice şi un regim nestaţionar, grosimea stratului de difuziune depinde de scara de timp a experimentului. Aceasta este determinată de valoarea inversă a frecvenţei semnalului alternativ în cazul metodelor voltametrice cu potenţial modulat. În voltametria cu variaţie liniară a potenţialului, scala de timp este invers proporţională cu viteza de variere a potenţialului. Cu creşterea scalei de timp, stratul de difuziune expandează la o distanţă mai mare faţă de suprafaţa electrodului, ceea ce determină creşterea valorii raportului k^o/m.

6.2.6. Electrozi polarizabili şi electrozi nepolarizabili

Noţiunile de electrod polarizabil şi electrod nepolarizabil pot fi înţelese numai dacă se ia în considerare cinetica reacţiilor electrochimice.

După cum s-a mai arătat (Secţiunea 6.1.3), gradul de polarizare al unei semicelule electrochimice se exprimă prin valoarea supratensiunii, η, adică prin diferenţa între potenţialul de electrod şi potenţialul de echilibru în condiţii date.

Un electrod nepolarizabil este un electrod al cărui potenţial rămâne la valoarea de echilibru (ε_{eq}) chiar dacă este traversat de un curent electric. Dimpotrivă, în cazul unui electrod polarizabil, curentul păstrează o valoare nulă chiar dacă potenţialul de electrod este deplasat la o valoare foarte diferită de cea a potenţialului de echilibru. Nici un electrod real nu poate satisface astfel de condiţii în mod absolut. Totuşi, cu anumite precauţiuni, se poate realiza o apropiere avansată faţă de astfel de condiţii iar abaterea de la comportarea ideală rămâne în limitele erorilor experimentale.

Fig. 6.11 poate fi utilizată pentru a ilustra caracteristicile unor astfel de electrozi prin curba curent-potenţial caracteristică. Pentru un electrod nepolarizabil ideal, caracteristica este o linie verticală care intersectează axa

orizontală în punctul cu abscisa $\varepsilon = \varepsilon_{eq}$. Cu alte cuvinte, pentru orice valoare a curentului, potenţialul de electrod rămâne la valoarea caracteristică a echilibrului. Curba 1 în această figură poate fi atribuită unui electrod nepolarizabil real. Se observă că pentru j = 0,1 mA/cm^2, potenţialul înregistrează abateri neglijabile de la valoarea de echilibru. Dimpotrivă, pentru curba 2, acelaşi curent produce o variaţie considerabilă a potenţialului, comportarea aceasta fiind tipică pentru sisteme lente. Curba 2 poate reprezenta, prin urmare, comportarea unui electrod polarizabil.

Din cele arătate mai sus, rezultă că un electrod poate avea caracter polarizabil sau nepolarizabil, în funcţie de raportul j / j_0. În primul caz, acest raport este foarte mare, pe când în al doilea caz, acest raport este foarte mic. Rezultă, totodată, că nu se poate atribui un sens absolut caracterului polarizabil sau nepolarizabil al unui electrod. Un electrod considerat nepolarizabil poate trece într-o stare de polarizare dacă este traversat de un curent suficient de mare. Acelaşi lucru se poate întâmpla când concentraţiile reactanţilor O şi R sunt foarte mici. Pe de altă parte, un electrod polarizabil va fi traversat de un curent semnificativ dacă supratensiunea (în valoare absolută) este suficient de mare. Această tranziţie este uneori denumită **depolarizare** în literatura de specialitate, iar reactantul, O sau R, implicat în reacţia de electrod, constituie un **depolarizant**.

Calitatea de electrod nepolarizabil este esenţială pentru buna funcţionare a electrozilor de referinţă, a căror caracteristică fundamentală este invarianţa potenţialului de electrod chiar şi în prezenţa unui curent nenul. Din acest motiv, pentru realizarea electrozilor de referinţă, se aleg sisteme electrochimice rapide, cu o valoare foarte mare a constantei de viteză-standard. Astfel, sistemele H^+/H_2 (Secţiunea 3.3.2), Hg_2^{2+}/Hg şi Ag^+/Ag (Secţiunea 5.2.2) s-au dovedit a fi cele mai potrivite. Totodată, pentru a menţine densitatea de curent cât mai mică, electrozii de referinţă trebuie să aibă o suprafaţă suficient de mare. Astfel, un electrod de argint cu suprafaţa de 1 mm^2 poate funcţiona ca electrod polarizabil, pe când un electrod de referinţă din argint va trebui să aibă o suprafaţă de circa 100 mm^2 pentru a funcţiona în mod corespunzător. Din acelaşi motiv, electrodul de platină din compunerea electrodului-standard de hidrogen are o structură spongioasă.

Condiţia de nepolarizabilitate este, în egală măsură, importantă pentru electrozii indicatori utilizaţi în potenţiometria bazată pe reacţii de oxido-reducere. S-a arătat că funcţionarea instrumentului de măsură necesită un curent foarte slab, dar nenul (j_m), care traversează celula. Efectele acestuia sunt ilustrate în Fig. 6.14 (A). În cazul unui sistem lent, potenţialul măsurat ($\varepsilon_{m,l}$) poate avea deviaţii mari faţă de potenţialul de echilibru ($\varepsilon_{eq,l}$), care constituie mărimea cu semnificaţie analitică bine determinată. Fig. 6.14 (A) demonstrează că astfel de deviaţii sunt nesemnificative în cazul unui sistem rapid. Pentru a se evita astfel de erori, este necesar să se îndeplinească condiţia $j_m << j_o$. Din relaţia (6.71) rezultă că valori prea mici ale concentraţiilor pot produce abateri de la condiţia anterioară, chiar dacă valoarea constantei k^o este suficient de mare.

Pe de altă parte, j_m poate adopta valori prea mari în cazul în care suprafaţa electrodului este prea mică, curentul propriu-zis (i_m) fiind determinat numai de caracteristicile instrumentului de măsură.

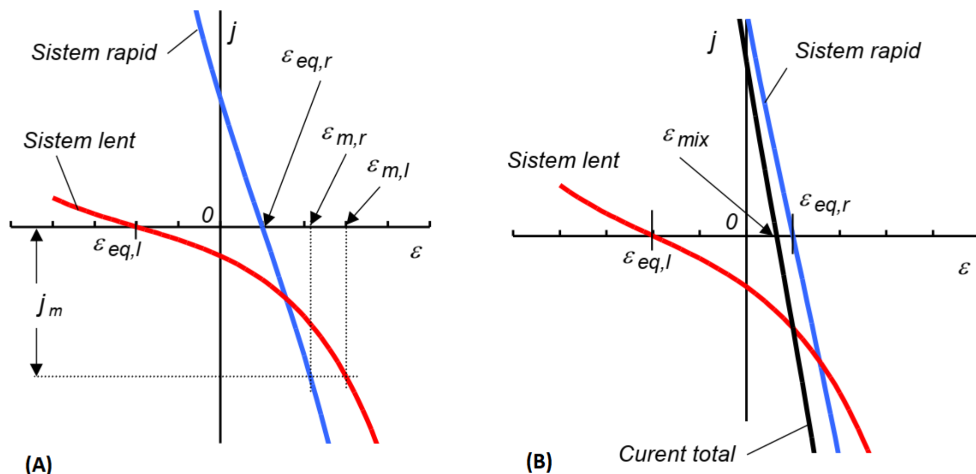


Fig. 6.14: (A) Efectul curentului în determinarea potenţialului de electrod. (B) Influenţele reciproce ale două sisteme redox aflate simultan în soluţie.

Influenţa reciprocă a două sisteme redox, aflate simultan în soluţie, este prezentată în Fig. 6.14 (B). Curentul total, în acest caz, rezultă din însumarea algebrică a curenţilor corespunzători fiecărui sistem în parte. Potenţialul de electrod, măsurat în condiţii ideale ($j = 0$) va fi potenţialul mixt (ε_{mix}), diferit de potenţialele de echilibru ale fiecăruia dintre sistemele individuale ($\varepsilon_{eq,r}$ şi $\varepsilon_{eq,l}$). ε_{mix} poate fi o bună aproximaţie pentru potenţialul de echilibru al sistemului rapid, dar reprezintă o estimare eronată a mărimii $\varepsilon_{eq,l}$. Astfel de interferenţe pot fi cauzate de oxigenul dizolvat şi este recomandabil ca acesta să se elimine (prin barbotarea unui gaz inert) atunci când concentraţia sistemului redox studiat este foarte mică.

6.3. Metoda polarografică

Metoda polarografică de analiză este metoda voltametrică care utilizează **electrodul de mercur picurător (EMP)** ca electrod de lucru. Bazele acestei metode au fost puse în 1920-1922 de către Jaroslav Heyrovský[2], profesor la

[2] Jaroslav Heyrovský (1890-1967) a primit Premiul Nobel pentru chimie (1959) pentru contribuţiile aduse la dezvoltarea electrochimiei şi a metodelor electrochimice de analiză. Detalii biografice în: (a) L. R. Sherman, *Chem. Brit.*, **12** (1990) 1165; (b) P. Zuman, *Analyst*, **117** (1992) 1803.

Universitatea Carol din Praga. Aceasta a fost prima şi, până în jurul anului 1950, singura metodă analitică bazată pe interpretarea curbelor de polarizare.

6.3.1. Electrodul de mercur picurător

Electrodul de mercur picurător, prezentat în Fig. 6.15, este format dintr-un tub capilar de sticlă prin care mercurul curge cu viteză foarte mică, sub formă de picături succesive. Capătul inferior al capilarei este introdus în soluţia studiată iar picătura de Hg funcţionează ca electrod de lucru. Electrodul se reînnoieşte periodic prin picurare, deci nu se produce contaminarea electrodului cu produşi de reacţie, care ar putea afecta caracteristicile curbei de polarizare. Există şi electrozi de mercur în variante constructive mai complicate, la care desprinderea picăturilor de Hg este forţată prin aplicarea periodică de lovituri uşoare, cu un dispozitiv electromecanic.

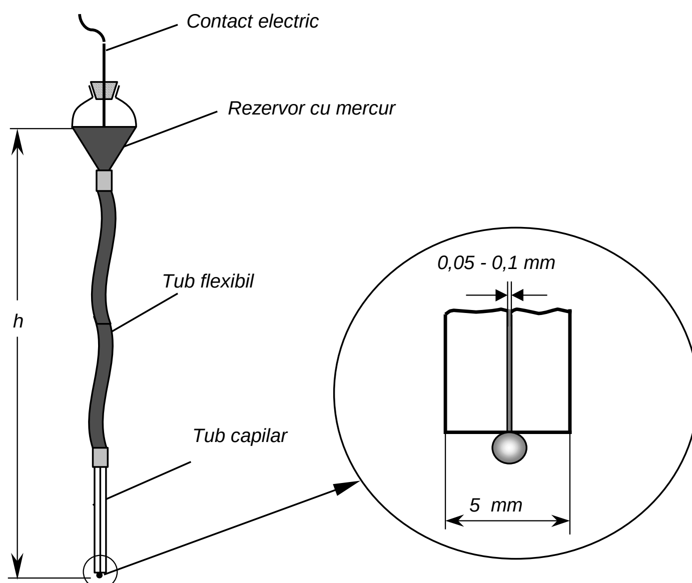


Fig. 6.15: Electrodul de mercur picurător în varianta clasică.

Parametrii caracteristici ai EMP sunt debitul mercurului (***m***, în mg/s), timpul sau perioada de picurare (t_1, în s) şi aria medie a electrodului (*A*, în mm^2).

Debitul, *m*, reprezintă cantitatea de mercur care curge prin tubul capilar în intervalul de o secundă. În mod obişnuit se utilizează capilare care au un debit de circa 2 – 3 mg/s.

Debitul capilarei este proporţional cu diferenţa de presiune dintre nivelul mercurului din rezervor şi extremitatea inferioară a capilarei, Δp:

$$\boldsymbol{m} = k\Delta p \qquad (6.78)$$

Considerând mărimea Δp ca expresie a presiunii hidrostatice exercitate de coloana de mercur cu înălţimea h, se obţine:

$$\boldsymbol{m} = k\rho g h \qquad (6.79)$$

în care ρ este densitatea mercurului iar g, accelaraţia gravitaţională.

Rezultă că debitul mercurului este direct proporţional cu înălţimea coloanei de mercur:

$$\boldsymbol{m} = k' h \qquad (6.80)$$

Timpul (perioada) de picurare (t_1) reprezintă timpul de viaţă al picăturii de mercur. Prin curgere, mercurul se acumulează la extremitatea inferioară a tubului capilar sub forma unei picături. Picătura este susţinută sub acţiunea tensiunii superficiale dezvoltate de-a lungul circumferinţei filamentului de mercur ($2\pi\gamma r_c$, în care γ este tensiunea superficială iar r_c este raza capilarei). Desprinderea picăturii se produce atunci când greutatea ei va depăşi ca mărime tensiunea superficială. Pe baza acestui model rezultă:

$$\boldsymbol{m} t_1 g = 2\pi\gamma r_c \qquad (6.81)$$

Rezultă că timpul de picurare variază invers proporţional cu înălţimea coloanei de mercur:

$$t_1 \propto \frac{1}{h} \qquad (6.82)$$

Timpul de picurare depinde, de asemenea, de tensiunea superficială a mercurului (care este funcţie de potenţialul de electrod, şi de compoziţia soluţiei). Valorile optime ale timpului de picurare se situează în domeniul 2 - 5 s.

Aria medie a suprafeţei electrodului se va exprima pornind de la ipoteza că electrodul de mercur are forma unei sfere. Picătura de mercur formată la extremitatea inferioară a capilarei îşi măreşte dimensiunile până la o limită maximă, atinsă chiar înaintea desprinderii sale. Acest moment este marcat de t_1, timpul de picurare. La un moment oarecare t, între momentul apariţiei picăturii ($t = 0$) şi cel al desprinderii sale ($t = t_1$), aria picăturii este:

$$A(t) = 4\pi r^2 \qquad (6.83)$$

unde r desemnează raza electrodului. Volumul electrodului se poate exprima prin dimensiunile geometrice sau în funcţie de debitul şi densitatea mercurului:

$$V(t) = \frac{4\pi r^3}{3} = \frac{\boldsymbol{m} t}{\rho} \qquad (6.84)$$

Rezultă că aria electrodului la un moment oarecare t este:

$$A(t) = 4\pi \left(\frac{3\boldsymbol{m} t}{4\pi\rho} \right)^{2/3} = 0{,}85\boldsymbol{m}^{2/3} t^{2/3} \qquad (6.85)$$

Aria medie a electrodului este:

$$A = \frac{1}{t_1}\int_0^{t_1} A(t)dt = 0{,}51\mathbf{m}^{2/3}t_1^{2/3} \qquad (6.86)$$

În practică se utilizează capilare care produc picături cu suprafaţa medie de 2 – 3 mm^2.

6.3.2. Curentul electrolitic în metoda polarografică

Se consideră soluţia speciei electroactive O, care poate participa la reacţia electrochimică pe EMP:



$$O + ne^- \rightleftarrows R \qquad (6.87)$$

Dacă sistemul se află în stare de polarizare catodică, specia O se reduce, producând un curent electrolitic de tip catodic. Reacţia electrochimică se desfăşoară pe un electrod de lucru care prezintă următoarele particularităţi: aria variază în timp iar suprafaţa sa este mobilă (se deplasează spre interiorul soluţiei). În plus, electroliza se desfăşoară în regim neconvectiv, deci soluţia este imobilă. Toate aceste caracteristici determină creşterea curentului electrolitic în timpul de viaţă al unei picături, de unde rezultă că intensitatea curentului electrolitic variază în timp.

Tratarea teoretică a proceselor electrolitice care au loc la nivelul electrodului de mercur picurător implică luarea în considerare a tuturor particularităţilor specifice acestui tip de electrod.

În continuare se va deduce relaţia care exprimă dependenţa curentului electrolitic de parametrii experimentali, pornind de la modelul simplificat prezentat în Secţiunea 6.1. Astfel, aşa cum s-a dedus în Secţiunea 6.1, pentru un proces de electrod a cărui viteză de desfăşurare este determinată de difuziunea reactanţilor, curentul electrolitic este de forma:

$$i = nAF\frac{D_O}{\delta_O}\left(c_{O,s} - c_{O,i}\right) \qquad (6.88)$$

În cazul particular al EMP, grosimea stratului de difuziune (δ_O) este funcţie de timp şi se exprimă prin relaţia:

$$\delta_O = \left(\frac{3}{7}\pi D_O t\right)^{1/2} \qquad (6.89)$$

Aria picăturii de mercur depinde, de asemenea, de timp conform relaţiei (6.85).

Rezultă astfel că la un moment oarecare, *t,* din timpul de viaţă al picăturii, se înregistrează un curent instantaneu egal cu:

$$i(t) = 0{,}732nFD_O^{1/2}\mathbf{m}^{2/3}t^{1/6}\left(c_{O,s} - c_{O,i}\right) \qquad (6.90)$$

în care i este curentul electrolitic (în μA); n este coeficientul stoechiometric al electronului în reacţia electrochimică; F este constanta Faraday; D_O, coeficientul de difuziune al speciei electroactive, O (în $cm^2 \cdot s^{-1}$); $\boldsymbol{m}$, debitul capilarei (în $mg \cdot s^{-1}$); t, timpul (în s) iar $c_{O,s}$ şi $c_{O,i}$ sunt concentraţii molare (în $mmol \cdot l^{-1}$).

Curentul definit prin relaţia (6.90) depinde de două necunoscute: $c_{O,s}$ şi $c_{O,i}$, dintre care numai prima prezintă interes din punct de vedere analitic. Mărimea $c_{O,i}$ se elimină prin ajustarea potenţialului de electrod la o valoare mult mai negativă decât potenţialul standard, astfel încât $c_{O,i} \cong 0$. În aceste condiţii se înregistrează curentul-limită de difuziune:

$$i_{c,d}(t) = 0{,}732 nFD_O^{1/2} \boldsymbol{m}^{2/3} t^{1/6} c_{O,s} \tag{6.91}$$

Se observă că intensitatea curentului creşte proporţional cu $t^{1/6}$, fapt ilustrat în Fig. 6.16, în care scala orizontală a fost divizată în intervale de timp egale cu timpul de picurare. Pentru fiecare picătură de mercur, curentul creşte conform relaţiei (6.91) şi scade la zero în momentul desprinderii picăturii.

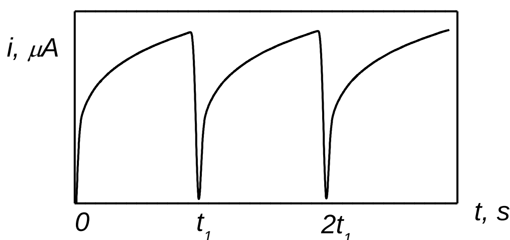


Fig. 6.16: Dependenţa curentului instantaneu de timp, în condiţiile menţinerii potenţialului la o valoare constantă.

Deşi valoarea curentului instantaneu este dependentă de concentraţie, măsurarea acestuia este relativ dificilă. Mult mai convenabilă este măsurarea valorii medii a curentului, definite astfel:

$$\bar{i} = \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} i(t) dt \tag{6.92}$$

unde integrala reprezintă cantitatea de electricitate corespunzătoare intervalului de timp egal cu t_1. Ţinând cont de relaţia (6.90), rezultă pentru curentul de difuziune mediu, înregistrat la un potenţial oarecare expresia:

$$\bar{i} = 0{,}627 nFD_O^{1/2} \boldsymbol{m}^{2/3} t_1^{1/6} \left(c_{O,s} - c_{O,i} \right) \tag{6.93}$$

Corespunzător, curentul-limită de difuziune catodic mediu este:

$$\bar{i}_{c,d} = 0{,}627 nFD_O^{1/2} \boldsymbol{m}^{2/3} t_1^{1/6} c_{O,s} \tag{6.94}$$

Curentul mediu este independent de timp şi, ca urmare, se afirmă că metoda polarografică este caracterizată printr-un **regim pseudostaţionar**. Uneori, din motive de simplitate, curentul-limită de difuziune mediu se va nota fără bara orizontală, care marchează medierea.

Curba curent funcţie de potenţial, înregistrată prin metoda polarografică, poartă denumirea de **polarogramă**. Fiecărui proces de electrod îi corespunde o undă polarografică (Fig. 6.17). Oscilaţiile periodice ale curentului, datorate variaţiei suprafeţei electrodului, sunt parţial amortizate, pentru a se putea determina cu uşurinţă curentul mediu.

Ecuaţia curbei de polarizare pentru un proces catodic reversibil este de forma ecuaţiei (6.49):

$$\bar{i} = \frac{\bar{i}_{c,d}}{1 + exp\left[\frac{nF}{RT}\left(\varepsilon - \varepsilon_{1/2}\right)\right]} \qquad (6.95)$$

fiind denumită **ecuaţia Heyrovský - Ilkovič.**

Parametrii caracteristici unei unde polarografice sunt potenţialul de semiundă ($\varepsilon_{1/2}$) şi curentul-limită de difuziune (i_d), care se determină pe polarogramă aşa cum se indică în Fig. 6.17.

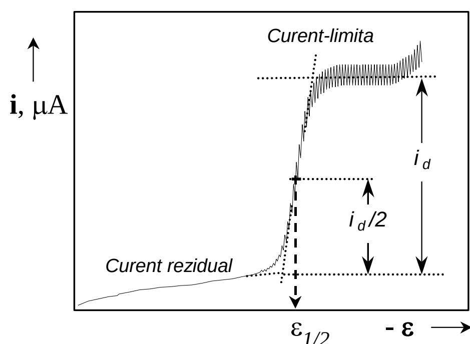


Fig. 6.17: Unda polarografică înregistrată pentru un proces catodic. Parametrii caracteristici ai undei polarografice sunt potenţialul de semiundă ($\varepsilon_{1/2}$) şi curentul-limită de difuziune (i_d).

Din punct de vedere analitic, cea mai importantă proprietate a curentului-limită de difuziune este relaţia de directă proporţionalitate cu concentraţia analitică a speciei electroactive. Astfel, relaţia (6.94) se poate scrie în forma:

$$\bar{i}_{c,d} = \aleph_O \cdot c_{O,s} \qquad (6.96)$$

unde prin $\aleph_O$ s-a notat mărimea numită **constanta Ilkovič**:

$$\aleph_O = 0{,}627 nFD_O^{1/2} \mathbf{m}^{2/3} t_1^{1/6} \qquad (6.97)$$

La un potenţial diferit de cel corespunzător curentului-limită se măsoară un curent care se exprimă în forma:

$$\bar{i}_c = \aleph_O(c_{O,s} - c_{O,i}) \qquad (6.98)$$

În mod analog, se poate deduce că, în cazul unui proces anodic, funcţia de etalonare este de tipul:

$$\bar{i}_{a,d} = -\aleph_R \cdot c_{R,s} \qquad (6.99)$$

unde $\aleph_R$ este constanta Ilkovič corespunzătoare:

$$\aleph_R = 0{,}627nFD_R^{1/2}\boldsymbol{m}^{2/3}t_1^{1/6} \qquad (6.100)$$

La un potenţial diferit de cel corespunzător curentului-limită se obţine un curent de oxidare (anodic) care se exprimă în forma:

$$\bar{i}_a = -\aleph_R(c_{R,s} - c_{R,i}) \qquad (6.101)$$

Relaţia dintre curentul-limită de difuziune şi concentraţia reactantului este denumită **ecuaţia Ilkovič** şi reprezintă expresia matematică a funcţiei analitice în analiza polarografică. Expresia acesteia este simplă, fiind, în coordonate curent-limită de difuziune - concentraţia analitului, ecuaţia unei dreapte care trece prin origine. Constanta Ilkovič se menţine la o valoare constantă atunci când pe parcursul măsurătorilor nu se modifică parametrii caracteristici ai electrodului ($\boldsymbol{m}$ şi t_1), iar compoziţia electrolitului indiferent rămâne neschimbată. Mărimea constantei de proporţionalitate se determină cu ajutorul unor soluţii etalon.

O altă caracteristică importantă a curentului-limită mediu este dependenţa de înălţimea coloanei de mercur, exprimată în forma (6.102), dacă se substituie în (6.94) mărimile $\boldsymbol{m}$ şi t_1 prin expresiile (6.80), respectiv (6.82):

$$\bar{i}_d \propto h^{1/2} \qquad (6.102)$$

Această caracteristică este utilizată în practică pentru a testa caracterul difuzional al unui proces de electrod.

În Fig. 6.18 se prezintă un set de polarograme obţinute la diverse înălţimi ale coloanei de mercur. Fiecare polarogramă constă din două unde polarografice succesive, marcate 1 şi 2, care corespund la două procese de electrod distincte. Este evident că, în cazul procesului de electrod 1, curentul-limită (i_1) nu depinde de parametrul h, în timp ce, pentru procesul 2, se constată creşterea progresivă a curentului-limită (i_2) pe măsura creşterii înălţimii coloanei de mercur. O reprezentare grafică în coordonate $i - h^{1/2}$ poate confirma caracterul difuzional al procesului de electrod 2. În acelaşi timp, faptul că i_1 este independent de h, arată că, în acest caz, viteza reacţiei electrochimice nu este determinată de difuziune, ci de o reacţie chimică la care participă analitul.

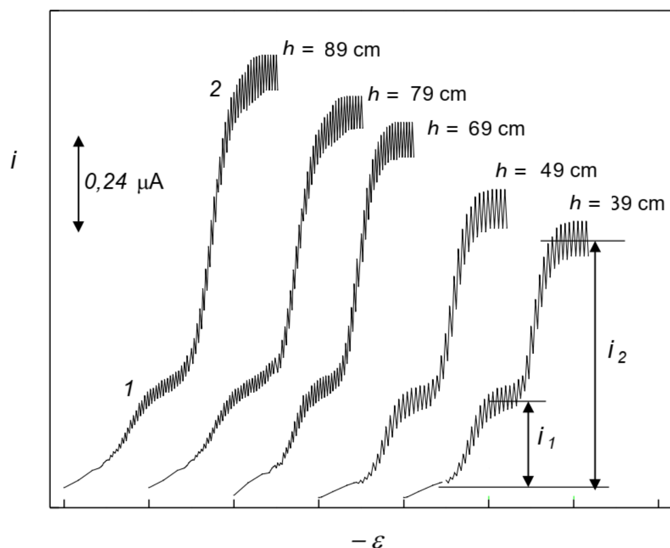


Fig. 6.18: Dependenţa curentului-limită de înălţimea coloanei de mercur (*h*). i_1 corespunde reducerii Ni^{2+} catalizată de ligandul 6-mercaptopurina-9D-riboza (MPR)[3], etapa determinantă de viteză fiind o reacţie chimică. i_2 se datorează reducerii directe a ionului Ni^{2+}. Condiţii experimentale: Ni^{2+} 0,33 mmol/l; MPR 0,004 mmol/l; pH 7,83. Potenţialul iniţial pentru fiecare înregistrare este – 0,4 V *vs* ECS. Scala de potenţial: 0,4 V/diviziune.

Prin intermediul coeficientului de difuziune, curentul-limită depinde de temperatură. Coeficientul de variaţie relativă cu temperatura este de circa 1 - 2% grd^{-1}, ceea ce înseamnă că variaţii de câteva grade nu produc modificări semnificative ale curentului.

Conform Secţiunii 6.1.6, potenţialul de semiundă, $\varepsilon_{1/2}$, este potenţialul la care curentul electrolitic este egal cu jumătate din curentul-limită. În general, potenţialul de semiundă nu depinde de concentraţia analitului, dar depinde de compoziţia soluţiei (pH, natura şi concentraţia liganzilor, natura solventului).

Potenţialul de semiundă, determinat în condiţii bine precizate, permite identificarea analitului (analiza calitativă) prin comparaţie cu date din literatură sau cu valori măsurate pentru soluţii-etalon.

În Tabelul 6.3 sunt prezentate, pentru exemplificare, potenţialele de semiundă ale unor cationi metalici, pentru diverse compoziţii ale electrolitului indiferent. Influenţa complexării asupra proprietăţilor analitice ale ionilor metalici are aplicaţii importante în analiza polarografică. Se observă astfel că, în prezenţa unui complexant puternic (CN^- sau NH_3), potenţialul de semiundă se deplasează spre valori mai negative în comparaţie cu un mediu necomplexant.

[3] Ana Ion, *Teză de doctorat*, Universitatea Politehnica din Bucureşti, 1997.

Această proprietate se aplică pentru mascarea unor ioni sau pentru deplasarea undei polarografice într-un domeniu convenabil de potenţiale, pentru a se evita interferenţele.

Tabelul 6.3: Potenţialele de semiundă ale undelor de reducere corespunzătoare unor procese de electrod de tipul $M^{2+} + 2e \rightarrow M^0(Hg)$, măsurate faţă de electrodul de calomel saturat ca electrod de referinţă.

Cation	Mediu necomplexant	KCN 1 mol/l	KCl 1 mol/l	NH_3 1 mol/l NH_4 1 mol/l
Cd^{2+}	- 0,62	-1,16	- 0,60	- 0,81
Zn^{2+}	-1,04	*	-1,05	-1,38
Ni^{2+}	-1,10	-1,40	-1,10	-1,10
Pb^{2+}	- 0,42	- 0,74	- 0,44	*
Cu^{2+}	+ 0,02	*	+0,04** - 0,23	- 0,24** - 0,54
Co^{2+}	*	-1,45	-1,24	-1,36

* Nu se înregistrează unde polarografice.
** În aceste condiţii, reducerea cuprului se produce în două etape distincte, implicând cuplurile Cu^{2+}/Cu^+ şi respectiv Cu^+/Cu^0.

6.3.3. Aspecte experimentale în analiza polarografică

a) Celula polarografică

În Fig. 6.19 (A) se prezintă o celulă polarografică cu doi electrozi realizată după modelul Novak, iar în Fig. 6.19 (B) este prezentată o celulă electrochimică cu trei electrozi. Componentele unei celule polarografice sunt electrodul de mercur picurător, electrodul de referinţă şi, eventual, un electrod auxiliar.

Electrodul de referinţă poate fi un strat de mercur cu suprafaţa mare sau un electrod de referinţă secundar, de tipul celor prezentaţi în Capitolul 5. Este important ca potenţialul electrodului de referinţă să rămână constant chiar şi atunci când celula este străbătută de un curent electrolitic moderat (sub 50 μA).

În unele situaţii, urmele de ioni proveniţi din electrodul de referinţă (K^+, Cl^-, Ag^+) pot avea un efect perturbator asupra probei. În astfel de situaţii, contactul electrodului de referinţă cu soluţia se realizează în mod indirect, prin intermediul unei punţi electrolitice.

Electrodul auxiliar (confecţionat din platină, grafit sau mercur) se utilizează îndeosebi atunci când soluţia are o rezistenţă electrică mare şi se recurge la sistemul cu trei electrozi (Fig. 6.19 (B))

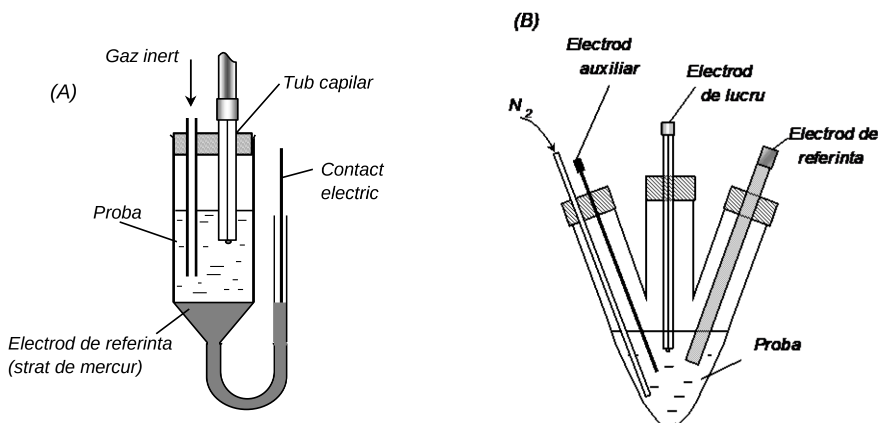


Fig. 6.19: (A) Celula polarografică de tip Novak.
(B) Celulă electrochimică cu trei electrozi.

b) Înregistrarea undelor polarografice

Instrumentul utilizat în determinări polarografice poartă numele de **polarograf**. Schema unui polarograf pentru determinări cu celulă având 2 electrozi este prezentată în Fig. 6.20 (A). Pentru a asigura desfăşurarea electrolizei, se aplică celulei o tensiune continuă, variabilă în timp cu o viteză de circa 2 – 5 mV/s, conform reprezentării din Fig. 6.1 (A). Viteza de variere a tensiunii se menţine la o valoare suficient de mică pentru a putea neglija schimbarea potenţialului de electrod pe durata de viaţă a unei picături de mercur. Aşadar, pentru fiecare picătură, reacţia de electrod se desfăşoară la un potenţial aproximativ constant şi faptul că tensiunea variază nu are nici o influenţă asupra rezultatelor experimentale.

Tensiunea electrică aplicată se exprimă astfel:

$$U = \varepsilon_{ref} - \varepsilon_{EMP} + iR \qquad (6.103)$$

unde ε_{ref} este potenţialul electrodului de referinţă (mărime constantă pe parcursul electrolizei), ε_{EMP} este potenţialul electrodului de lucru (variabil în timp) iar termenul iR desemnează căderea de tensiune ohmică pe celula având rezistenţa electrică R şi străbătută de curentul i. Dacă mărimile i şi R au valori suficient de mici încât produsul iR este sub 1 mV, atunci cel de-al treilea termen din relaţia (6.103) este neglijabil. În aceste condiţii rezultă că potenţialul electrodului de lucru este:

$$\varepsilon_{EMP} = \varepsilon_{ref} - U \qquad (6.104)$$

Întrucât potenţialul electrodului de referinţă rămâne constant pe parcursul determinărilor, rezultă că modificarea tensiunii externe are drept consecinţă doar modificarea potenţialului electrodului de lucru.

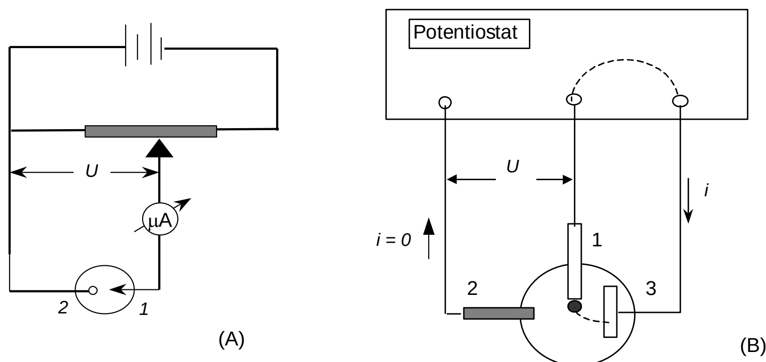


Fig. 6.20 (A) - Schema montajului experimental pentru determinări polarografice utilizând celula cu doi electrozi: electrod de lucru (1) şi electrod de referinţă (2).
(B) - Instalaţia polarografică cu trei electrozi: electrod de lucru (1), electrod de referinţă (2) şi electrod auxiliar (3). Liniile punctate marchează traseul curentului; acesta circulă între electrozii 1 şi 3. Intensitatea curentului între electrozii 1 şi 2 este neglijabilă, ceea ce permite reglarea potenţialului pentru electrodul 1 fără o influenţă semnificativă a căderii de tensiune ohmice.

Polarograful realizează modificarea în timp a potenţialului electrodului de lucru şi, totodată, înregistrează curbele curent – potenţial. Instrumentul este prevăzut cu o serie de opţiuni precum selectarea domeniului de potenţiale în care urmează a se efectua înregistrarea, alegerea vitezei de variere a potenţialului şi reglarea gradului de amortizare a oscilaţiilor de curent, produse ca urmare a desprinderii periodice a picăturii.

Dacă termenul *iR* are o valoare apreciabilă (de exemplu, când se lucrează cu soluţii neapoase), se utilizează o celulă polarografică cu trei electrozi (Fig. 6.19. B), cuplată la un sistem prevazut cu **potenţiostat** (Fig. 6.20 B).

c) Compoziţia probei în analiza polarografică

Rezultatul determinării polarografice depinde nu numai de proprietăţile analitului ci şi de natura solventului, de electrolitul indiferent, de prezenţa sau absenţa oxigenului dizolvat în probă, precum şi de prezenţa unei substanţe superficial-active.

Analitul este o substanţă organică sau anorganică, care este activă electrochimic. Concentraţia acestuia poate fi cuprinsă între circa 10^{-5} şi 10^{-3} mol/l.

Solventul poate fi apa sau un solvent organic cu constanta dielectrică destul de mare pentru a asigura disocierea electrolitică a compuşilor ionici dizolvaţi. Astfel de solvenţi sunt dimetilformamida, acetonitrilul, dimetilsulfoxidul, alcoolii inferiori sau amestecuri de apă cu astfel de solvenţi.

Solvenţii neapoşi se folosesc atunci când analitul nu este solubil în apă, situaţie foarte des întâlnită în polarografia organică.

Electrolitul indiferent (denumit şi electrolit-suport) este un electrolit fără activitate electrochimică în domeniul de potenţiale în care se efectuează determinările polarografice. Concentraţia lui este de circa 50 – 100 de ori mai mare decât concentraţia analitului, astfel încât numărul de transport al acestuia să se reducă la o valoare neglijabilă. În acest fel, se suprimă migrarea analitului şi singurul mecanism de transport rămâne difuziunea.

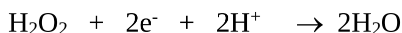
De asemenea, electrolitul indiferent asigură diminuarea rezistenţei electrice a soluţiei, ceea ce determină diminuarea căderii de tensiune ohmică pe celulă. În unele cazuri, electrolitul indiferent are şi rolul de sistem tampon sau de ligand al speciei electroactive, influenţând astfel potenţialul de semiundă.

Deoarece concentraţia electrolitului indiferent este mai mare decât cea a analitului, se impun precauţiuni deosebite legate de efectele nedorite pe care le-ar putea avea eventuale impurităţi electrochimic active, prezente în reactivii utilizaţi.

Îndepărtarea oxigenului dizolvat în probă se impune ca urmare a faptului că acesta este electrochimic activ. Astfel, în domeniul de potenţiale 0 – -1V oxigenul produce două unde succesive de reducere, corespunzătoare reacţiilor:



$$O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$$



$$H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow 2H_2O$$

Ca urmare, undele polarografice de interes pot fi mascate sau deformate în prezenţa oxigenului dizolvat.

Metoda chimică de îndepărtare a oxigenului dizolvat constă în adăugarea în probă a unui agent reducător. Unul dintre reactivii chimici folosiţi în acest scop este sulfitul de sodiu, care reacţionează astfel:



$$2SO_3^{2-} + O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-}$$

Această reacţie se poate aplica numai în soluţii neutre sau bazice; în mediu acid se produce acid sulfuros, care se descompune. Reacţia este lentă şi poate conduce la contaminarea probei cu impurităţi provenite din reactivul utilizat.

Purjarea probei cu un gaz inert din punct de vedere chimic (azot, hidrogen, argon) pentru o perioadă de timp de circa 5 – 10 min duce la îndepărtarea oxigenului fără riscul contaminării şi fără restricţii privind compoziţia soluţiei. În timpul înregistrării polarogramei, curentul de gaz se dirijează deasupra probei, pentru a împiedica absorbţia oxigenului din atmosferă.

Deseori, este necesar să se adauge soluţiei o **substanţă superficial-activă**, pentru a preveni apariţia maximelor polarografice. Maximele polarografice deformează unda polarografică în domeniul curentului-limită, aşa cum se poate observa în Fig. 6.21, ceea ce conduce la imposibilitatea măsurării cu exactitate a acestuia.

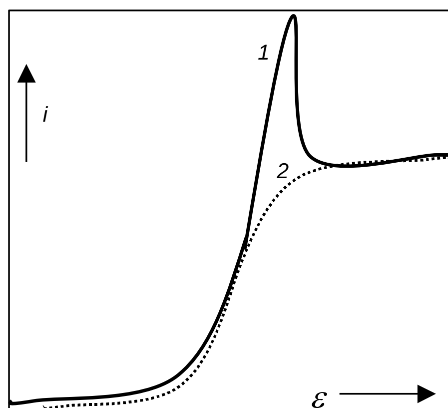


Fig. 6.21: Unda polarografică cu maxim (1) şi înregistrarea polarografică corespunzătoare după adăugarea în probă a unui agent tensioactiv (2).

Cauza apariţiei acestor maxime o constituie fenomenul de convecţie spontană produsă în apropierea electrodului, ca urmare a faptului că tensiunea interfacială la interfaţa electrod de mercur/soluţie nu are o valoare uniformă pe întreaga suprafaţă a electrodului. Fenomenul de convecţie are drept consecinţă creşterea fluxului de substanţă electroactivă spre electrod şi, implicit, creşterea curentului electrolitic mult peste valoarea determinată de transportul prin difuziune.

Factorii care determină apariţia maximelor polarografice sunt deosebit de complecşi, iar printre aceştia se remarcă compoziţia soluţiei analizate, natura speciei electroactive, înălţimea coloanei de mercur, diametrul capilarei. Pentru a împiedica apariţia maximelor polarografice se adăugă în probă o cantitate minimă de substanţă superficial activă (gelatină, Triton, metilceluloză). Aceste substanţe se adsorb pe suprafaţa picăturii de mercur, ceea ce determină uniformizarea tensiunii interfaciale. Cantitatea minimă de agent tensioactiv, necesară pentru înlăturarea maximelor polarografice, se determină prin încercări succesive. O concentraţie prea mare a acestuia poate produce deformarea undei polarografice.

6.3.4. Caracteristicile electrodului de mercur picurător

Electrodul de mercur picurător prezintă o serie de avantaje faţă de ceilalţi electrozi, avantaje care rezultă din însăşi natura şi modul său de funcţionare. Astfel, prin picurarea mercurului se îndepărtează din zona de reacţie produşii reacţiei electrochimice. Ca urmare, electroliza se desfăşoară în condiţii reproductibile şi invariabile în timp. De asemenea, domeniul de potenţiale accesibil investigaţiilor electrochimice este extrem de larg (în jur de 2 V), în special în zona catodică, fiind mult mai larg decât în cazul electrozilor solizi. Limitele acestui domeniu sunt marcate în Fig. 6.22 şi, de obicei, sunt determinate de desfăşurarea următoarelor procese de electrod: oxidarea anodică a mercurului şi reducerea unei componente a electrolitului indiferent. În Tabelul 6.4 se

prezintă comparativ domeniile de potenţiale accesibile studiilor voltametrice cu electrozi de lucru confecţionaţi din diverse materiale.



Fig. 6.22: Domeniul de potenţiale accesibil studiilor polarografice.

Tabelul 6.4: Domenii de potenţiale accesibile studiilor voltametrice în diverşi electroliţi-suport şi cu diverşi electrozi de lucru.

Electrod	Electrolit suport	Domeniul de potenţiale, mV *vs* ECS
Hg	H_2SO_4 1 mol/l KCl 1 mol/l NaOH 1 mol/l Et_4NOH 0,1 mol/l	+400 - – 1050 +100 - –1850 –100 - –1900 –50 - –2500
Pt	H_2SO_4 1 mol/l NaOH 1 mol/l	+1300 - –400 +700 - –900
Grafit	$HClO_4$ 1 mol/l KCl 0,1 mol/l	+1500 - +100 +1000 - –1400

6.3.5. Curentul rezidual

Determinarea polarografică se bazează pe măsurarea curentului de difuziune (i_d), care este proporţional cu concentraţia analitului. **Curentul măsurat** (i_t) este, însă, diferit de i_d, datorită unor fenomene secundare, care

generează **curentul rezidual** (i_r). Ca urmare, curentul total rezultă din însumarea celor două componente:

$$i_t = i_d + i_r \qquad (6.105)$$

În mod normal, i_r este foarte mic în raport cu i_d şi acesta se poate determina după efectuarea unor corecţii aplicate curentului total (Fig. 6.17).

Astfel de corecţii nu mai sunt posibile atunci când concentraţia este atât de mică încât i_d are valori comparabile cu i_r. Valoarea respectivă a concentraţiei reprezintă **limita de detecţie** a metodei. Îmbunătăţirea acesteia se poate realiza dacă se cunosc şi se înlătură cauzele care determină apariţia curentului rezidual.

Curentul rezidual se datorează, în parte, unor reacţii de electrod la care participă urmele de oxigen dizolvat sau impurităţi provenite din reactivii utilizaţi. În principiu, aceste cauze se pot înlătura prin organizarea corectă a experimentelor.

O altă componentă a curentului rezidual îşi are originea în procesele de redistribuire a sarcinilor electrice în stratul dublu-electric de la interfaţa metal-soluţie (Fig. 3.4). Deoarece electrodul se menţine la un potenţial diferit de cel al soluţiei, interfaţa se comportă ca un condensator electric. Variaţia sarcinii electrice (Q) la suprafaţa electrodului determină apariţia **curentului capacitiv** (i_C):

$$i_C = \frac{dQ}{dt} \qquad (6.106)$$

Sarcina electrică depinde de diferenţa de potenţial dintre metal şi soluţie (ΔV), ca şi de capacitatea electrică (C) a condensatorului constituit din stratul dublu-electric:

$$Q = C\Delta V \qquad (6.107)$$

La rândul ei, capacitatea electrică este determinată de suprafaţa electrodului (A), de distanţa (l) între zonele cu sarcini opuse (Fig. 3.4) şi de constanta dielectrică a soluţiei (ε_{diel}):

$$C = \varepsilon_{diel} \frac{A}{l} \qquad (6.108)$$

Ţinând cont de aceasta, rezultă:

$$Q = A\varepsilon_{diel} \frac{\Delta V}{l} \qquad (6.109)$$

Dacă potenţialul de electrod este constant, singura mărime variabilă în timp este suprafaţa (ecuaţia (6.85)), care creşte proporţional cu $t^{2/3}$. Ca urmare, conform ecuaţiilor (6.106) şi (6.109), curentul capacitiv scade în timp, proporţional cu $t^{-1/3}$ (Fig. 6.23):

$$i_C(t) \propto \frac{1}{t^{1/3}} \tag{6.110}$$

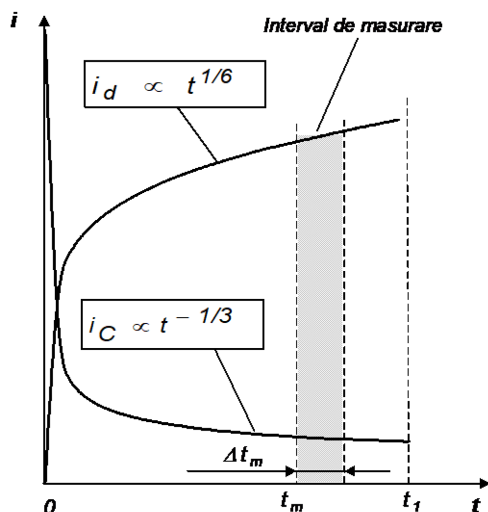


Fig. 6.23: Variaţia în timp a curentului de difuziune (i_d) şi a curentului capacitiv (i_C) pentru electrodul de mercur picurător.

Curentul capacitiv mediu rezultă astfel:

$$\bar{i}_C = \frac{1}{t_1}\int_0^{t_1} i_C dt \propto t_1^{-1/3} \tag{6.111}$$

Se observă că o valoare prea mică a timpului de picurare conduce la valori relativ mari ale curentului capacitiv, ceea ce influenţează în mod nefavorabil limita de detecţie.

Curentul capacitiv creşte, de asemenea, cu creşterea debitului mercurului ($\boldsymbol{m}$), deoarece acesta determină viteza de variaţie a suprafeţei (ecuaţia (6.85)).

Atunci când soluţia nu conţine impurităţi electrochimic active, curentul rezidual este egal cu curentul capacitiv. Acesta determină limita de detecţie a metodei polarografice, situată în jur de 10^{-5} M.

6.3.6. Tast-polarografia

Raportul $\bar{i}_d / \bar{i}_C$ este constant în condiţii date, pe când raportul $i_d(t)/i_C(t)$ creşte în timp (Fig. 6.23). Rezultă că se poate modifica limita de detecţie dacă se recurge la măsurarea curentului instantaneu într-un interval de timp limitat (Δt_m), cu puţin înainte de desprinderea picăturii de mercur. Acesta este principiul metodei denumite **tast-polarografie**. Curentul măsurat în această

metodă este valoarea medie pe durata intervalului de eşantionare, Δt_m, iar componenta utilă a curentului total măsurat astfel este dată de ecuaţia (6.90), în care se substituie t cu t_m. Această substituţie este corectă numai dacă $\Delta t_m << t_m$.

Curba polarografică se obţine prin reprezentarea grafică a curentului eşantionat în funcţie de potenţial. Forma acestei curbe este identică cu cea a curbelor de polarizare pentru procese în regim staţionar (ecuaţiile (6.49), (6.51)) iar curentul-limită este proporţional cu concentraţia reactantului (ecuaţia (6.91)).

Limita de detecţie a metodei tast-polarografice este în jur de $5 \cdot 10^{-6}$ M, ceea ce reprezintă o modificare relativ mică în raport cu varianta clasică. Acest fapt se datorează consumării analitului în zona interfacială, în intervalul de timp 0 - $\boldsymbol{t_m}$.

Tast-polarografia demonstrează că raportul $i_d(t)/i_C(t)$ poate fi îmbunătăţit pe baza faptului că cele două componente variază în timp după legi diferite. Acest principiu a fost aplicat pentru fundamentarea unor metode polarografice avansate, caracterizate prin limite de detecţie situate sub 10^{-6} M (Secţinea 6.4).

6.3.7. Electrodul de mercur cu curgere controlată

În cazul electrodului de mercur picurător, curentul capacitiv se datorează variaţiei în timp a suprafeţei. Rezultă că se poate suprima curentul capacitiv dacă se menţine constantă suprafaţa electrodului în intervalul de timp în care se efectuează măsurătoarea. În acest scop, se utilizează electrozi de mercur prevăzuţi cu o valvă acţionată în mod automat (Fig. 6.24). Închiderea sau deschiderea valvei este comandată de un dispozitiv electronic, sincronizat cu sistemul de aplicare a potenţialului de electrod şi de măsurare a curentului. Un dispozitiv electromecanic determină desprinderea picăturii de mercur după încheierea unui ciclu de măsurare. Curgerea mercurului prin tubul capilar se produce prin cădere liberă sau sub efectul presiunii create în rezervor, cu ajutorul unui gaz comprimat.

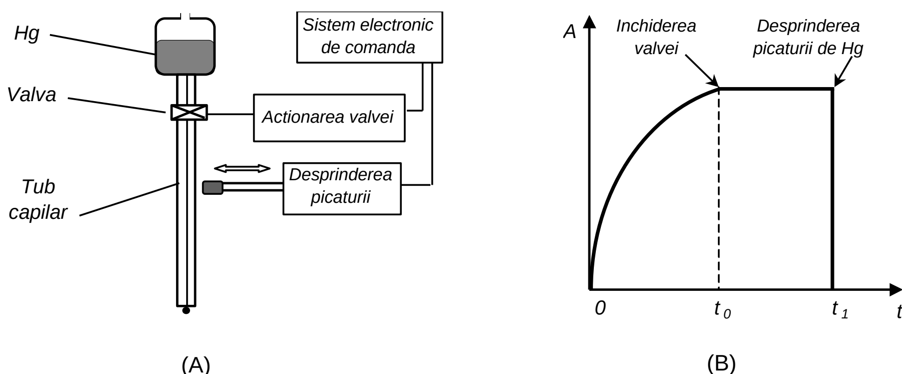


Fig. 6.24: Electrodul de mercur cu curgere controlată. (A) Reprezentare schematică. (B) Variaţia în timp a suprafeţei electrodului.

Un astfel de dispozitiv poate funcţiona în trei moduri diferite. Dacă valva se menţine deschisă, dispozitivul funcţionează ca un electrod de mercur picurător având timpul de picurare reglabil, în mod independent de presiunea aplicată asupra mercurului din rezervor. Procesele de electrod se vor desfăşura în concordanţă cu teoria metodei polarografice numai dacă debitul de mercur şi timpul de picurare se încadrează în limitele indicate în Secţiunea 6.3.1. Valori prea mari ale debitului determină convecţia soluţiei în vecinătatea electrodului şi, în consecinţă, abateri de la condiţiile metodei polarografice.

Modul de funcţionare ilustrat de Fig. 6.24 (B) presupune închiderea valvei la momentul t_0, după care suprafaţa rămâne constantă. În intervalul de timp de la t_0 la t_1 se efectuează excitarea sistemului electrochimic şi măsurarea variabilei de răspuns. Această variantă este denumită **electrod-picătură de mercur statică** (în engleză "static mercury drop electrode", abreviat SMDE). Electrodul static este convenabil pentru determinări prin tast-polarografie sau prin metode polarografice avansate (Secţiunea 6.4.2).

A treia variantă presupune formarea picăturii de mercur prin deschiderea valvei, urmată de stoparea curgerii şi menţinerea picăturii pe o durată nedefinită. Dispozitivul va funcţiona, în acest caz, ca un **electrod-picătură de mercur suspendată** (în engleză "hanging mercury drop electrode", abreviat HMDE). În această formă, electrodul este utilizat în voltametria cu pre-concentrare electrochimică (Secţiunea 6.4.8) sau în alte metode care necesită un electrod de mercur cu suprafaţa invariabilă.

6.3.8. Caracteristici analitice ale metodei polarografice

Rezoluţia metodei se exprimă prin diferenţa dintre potenţialele de semiundă ale undelor polarografice succesive. Astfel, pentru o bună determinare a parametrilor undelor polarografice succesive, este necesar ca potenţialele de semiundă ale acestora să difere cu cel puţin 150 – 200 mV. Metoda se remarcă, în acest sens, prin faptul că permite determinarea simultană a mai multor substanţe atunci când diferenţele între potenţialele de semiundă succesive sunt suficient de mari şi este posibilă înregistrarea undelor polarografice distincte. Această caracteristică este ilustrată în Fig. 6.25 prin undele polarografice înregistrate pentru o probă care conţine cationii Cu^{2+}, Cd^{2+} şi Zn^{2+}.

Conform înregistrării prezentate în Fig. 6.25, rezultă că în tampon amoniacal cei trei cationi pot fi determinaţi simultan întrucât se înregistrează unde polarografice distincte, specifice fiecărui ion. Pentru ionul Cu^{2+} se înregistrează două unde de reducere, deoarece în cursul reacţiei electrochimice rezultă specia intermediară Cu^{+}, care, în tampon amoniacal, se stabilizează sub forma complexului $[Cu(NH_3)_4]^{+}$, iar acesta se reduce la potenţiale catodice mai mici (în sens algebric).

Limita de detecţie a metodei este determinată de mărimea semnalului de fond (curentul rezidual) şi se situează în jurul valorii 10^{-5} mol/l (conform Secţiunii 6.3.5).

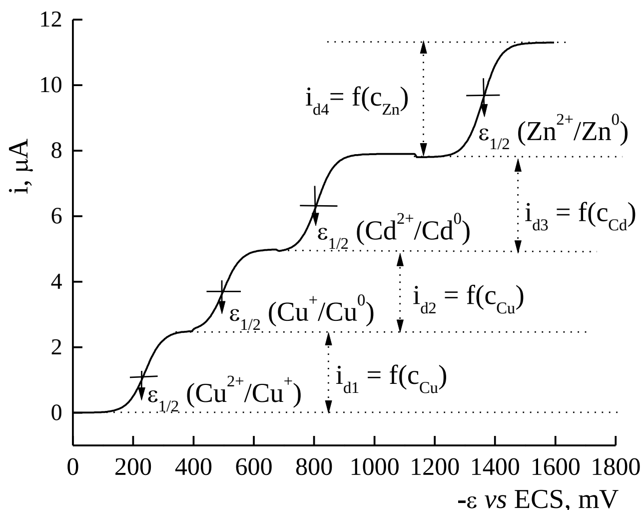


Fig. 6.25: Înregistrare polarografică cu trepte multiple, obţinută la analiza unei probe care conţine cationii Cu^{2+}, Cd^{2+} şi Zn^{2+}. Electrolit indiferent, sistemul tampon NH_4OH (1 M) - NH_4Cl (1 M).

Îmbunătăţirea performanţelor analitice ale metodelor polarografice de analiză se poate realiza prin diverse căi, precum prelucrarea electronică a răspunsului în vederea reducerii ponderii semnalului de fond, pre-concentrarea electrolitică a analitului prin formarea de amalgam sau prin adsorbţie pe suprafaţă electrodului sau prin amplificarea chimică a semnalului prin efecte catalitice.

Prelucrarea electronică a semnalului în vederea reducerii semnalului de fond s-a realizat pornind de la observaţia că raportul dintre curentul electrolitic şi curentul capacitiv atinge o valoare maximă spre sfârşitul perioadei de picurare, deci atunci când $t \rightarrow t_1$ (Fig. 6.23). Ca urmare, valorificându-se progresele în domeniul electronicii, s-au elaborat noi tehnici de înregistrare a curbelor polarografice, bazate în principal pe măsurarea curentului în condiţiile atingerii raportului maxim curent electrolitic/curent capacitiv. Astfel de metode sunt prezentate în Secţiunea 6.4.

Tehnicile voltametrice bazate pe pre-concentrare au condus la extinderea aplicaţiilor metodelor voltametrice astfel încât să fie posibile determinările analitice la concentraţii de 10^{-10} – 10^{-7} mol/l. Principiile acestor tehnici sunt prezentate de asemenea în Secţiunea 6.4.

Efectele catalitice în reacţiile electrochimice reprezintă o altă cale de a îmbunătăţi performanţele analitice ale metodelor voltametrice, în general. O succintă prezentare a proceselor electrocatalitice se găseşte în Secţiunea 6.5.1, punctul e).

6.4. Metode voltametrice sensibile şi ultrasensibile

6.4.1. Metoda cronoamperometrică

Limita de detecţie a metodelor voltametrice este determinată de raportul între curentul faradaic (i_f) şi cel capacitiv (i_C). Aşa cum s-a demonstrat în cazul tast-polarografiei (Secţiunea 6.3.6), cele două componente se pot separa dacă se ţine seama de faptul că fiecare dintre ele variază în timp cu viteze diferite. O separare mai eficientă se produce dacă se recurge la perturbarea rapidă a sistemului electrochimic, urmată de măsurarea curentului după un interval de timp suficient pentru ca raportul i_C / i_f să fie extrem de mic.

Acest principiu este ilustrat de metoda cronoamperometrică (Fig. 6.26), care constă în modificarea bruscă a potenţialului de electrod, de la o valoare iniţială, ε_i, până la o valoare constantă, ε_f. Totodată, se înregistrează variaţia curentului, i, în funcţie de timp.

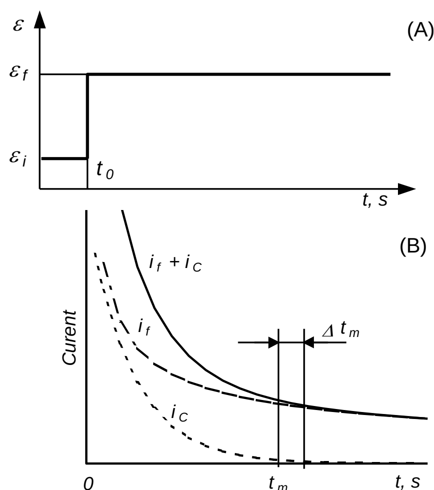


Fig. 6.26: Metoda cronoamperometrică: (A) variaţia potenţialului de electrod; (B) variaţia curentului.

Componentele i_f şi i_C nu pot fi înregistrate în mod independent, dar pot fi calculate pe baza unor tratări teoretice.

Se va considera, în continuare, cazul în care ε_i s-a ales astfel încât viteza reacţiei electrochimice să fie nulă ($\varepsilon_i >> \varepsilon_{1/2}$ pentru o reacţie catodică de forma O + ne$^-$ $\rightarrow$ R, cu $c_{R,s} = 0$).

a) Curentul faradaic

Curentul faradaic la un electrod plan se poate exprima cu ajutorul relaţiei (6.34), în care $m_O = D_O / \delta_O$:

$$i_f = nFA\frac{D_O}{\delta_O}(c_{O,s} - c_{O,i}) \qquad (6.112)$$

În absenţa convecţiei, grosimea stratului de difuziune (δ_O) creşte în timp, cu atât mai rapid cu cât coeficientul de difuziune este mai mare. Această corelaţie se poate exprima în forma următoare:

$$\delta_O = k(D_O)^x t^y \qquad (6.113)$$

unde k este o constantă adimensională iar x şi y sunt coeficienţi necunoscuţi, care se vor determina prin analiză dimensională. Reamintindu-se că δ_O are dimensiunea unei lungimi (l), iar dimensiunea lui D_O este $[l]^2/[t]$, din (6.113) rezultă:

$$[l] = k\frac{[l]^{2x}}{[t]^x}[t]^y$$

Condiţia de omogenitate dimensională conduce la ecuaţiile $2x = 1$ şi $y - x = 0$, de unde rezultă $x = y = 1/2$. Acest rezultat demonstrează că grosimea stratului de difuziune creşte în timp, fiind proporţională cu $t^{1/2}$. Prin rezolvarea celei de a doua ecuaţii a lui Fick, rezultă $k = \sqrt{\pi}$. Cu aceste precizări, ecuaţia curentului (6.112) capătă forma următoare:

$$i_f = nFA\sqrt{\frac{D_O}{\pi t}}(c_{O,s} - c_{O,i}) \qquad (6.114)$$

Dacă potenţialul treptei se alege astfel încât $\varepsilon_f << \varepsilon^o$, se ajunge în zona curentului-limită ($i_{f,d}$), când $c_{O,i} = 0$. Rezultă astfel ecuaţia lui Cotrell pentru electrodul plan:

$$i_{f,d} = nFAc_{O,s}\sqrt{\frac{D_O}{\pi t}} \qquad (6.115)$$

Conform acestei ecuaţii, curentul scade în timp de la o valoare foarte mare (pentru $t \to 0$), tinzând către zero şi fiind proporţional cu $t^{-1/2}$. Curentul, este, totodată, direct proporţional cu concentraţia reactantului.

Ecuaţiile (6.114) şi (6.115) sunt valabile şi pentru electrozi sferici, dacă $\delta_O << r$, unde r este raza electrodului. În aceste condiţii, se poate considera că traiectoriile de difuziune spre suprafaţa electrodului sunt paralele.

Expresia curentului pentru o valoare oarecare a potenţialului se poate deduce recurgând la ipoteza că $c_{O,s}$ este constantă iar procesul de electrod are caracter reversibil. În aceste condiţii, ecuaţia lui Nernst se poate scrie în forma:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{nF} ln \frac{c_{O,i}}{c_{R,i}} \tag{6.116}$$

Ţinând seama de faptul că $c_{O,i} + c_{R,i} = c_{O,s}$ şi notând:

$$P = \frac{c_{O,i}}{c_{R,i}} = exp\left[\frac{nF}{RT}\left(\varepsilon - \varepsilon^o\right)\right] \tag{6.117}$$

rezultă:

$$i_f = nFAc_{O,s}\sqrt{\frac{D_O}{\pi t}} \cdot \frac{1}{1+P} \tag{6.118a}$$

sau:

$$i_f = \frac{i_{f,d}}{1+P} \tag{6.118b}$$

b) Curentul capacitiv

În absenţa unui curent faradaic, treapta de potenţial generează doar curentul capacitiv (i_C), a cărui expresie se poate deduce considerând că celula se comportă asemenea unui condensator (stratul dublu-electric cu capacitatea C), conectat în serie cu un rezistor (rezistenţa electrică a soluţiei, R). Se poate demonstra că răspunsul unui astfel de circuit la aplicarea unei trepte de potenţial $\Delta\varepsilon = \varepsilon_f - \varepsilon_i$ este dat de relaţia:

$$i_C = \frac{\Delta\varepsilon}{R} exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \tag{6.119}$$

Produsul RC reprezintă constanta de timp a celulei.

Aşadar, curentul capacitiv scade exponenţial în timp, cu atât mai rapid cu cât constanta de timp este mai mică. După un interval de timp egal cu $5RC$, i_C va avea o valoare egală cu numai 0,7 % din valoarea iniţială ($\Delta\varepsilon / R$).

c) Principiile eşantionării curentului

Figura 6.26 (B) prezintă în mod schematic variaţia în timp a curentului faradaic şi a celui capacitiv. Este evident că o valoare convenabilă a raportului i_f / i_C se obţine numai dacă se măsoară curentul după un interval de timp (t_m) suficient de mare ($t_m > 5RC$). Instrumentele de măsură nu pot însă indica

valoarea instantanee, la un moment dat, ci valoarea medie, i_m, pentru un interval de timp Δt_m, denumit **interval de eşantionare sau interval de măsurare**:

$$i_m = \frac{1}{\Delta t_m} \int_{t_m}^{t_m+\Delta t_m} i(t)dt \qquad (6.120)$$

Curentul i_m se atribuie momentului $t_m + \Delta t_m / 2$. De obicei, $t_m >> \Delta t_m$ şi, ca urmare, curentul măsurat se poate atribui, cu bună aproximaţie, momentului t_m.

Principiile ilustrate mai înainte constituie fundamentul unor metode polarografice avansate, prezentate în următoarele trei secţiuni. Aceste metode au fost iniţiate de G. Barker şi colaboratorii săi în perioada 1950 - 1960 şi, ulterior, perfecţionate cu ajutorul mijloacelor puse la dispoziţie de electronica modernă.

6.4.2. Puls-polarografia normală (NPP)

Această metodă constă în aplicarea unor trepte de potenţial succesive, având amplitudinea crescătoare cu o valoare constantă $\Delta\varepsilon$. Deoarece, după desprinderea picăturii de mercur, se revine la potenţialul iniţial, semnalul de excitare are formă de impuls (Fig. 6.27). Potenţialul ε_i se alege astfel încât viteza reacţiei electrochimice să fie nulă înainte de aplicarea impulsului ($\varepsilon_i >> \varepsilon^o$, pentru o reacţie catodică).

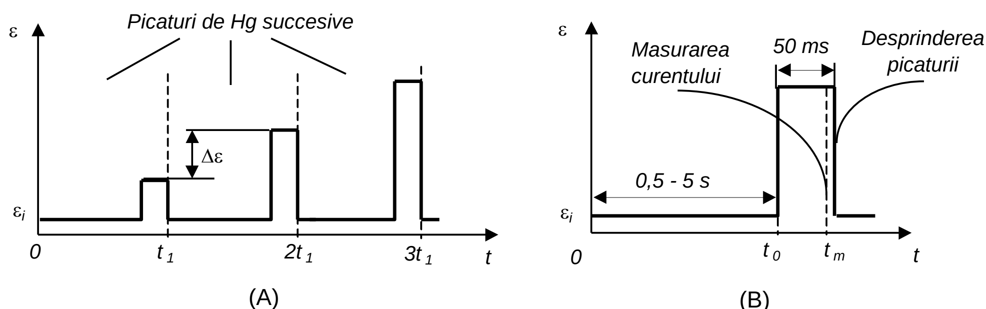


Fig. 6.27: Puls-polarografia normală. (A) Variaţia în timp a potenţialului de electrod. (B) Parametrii unui impuls de potenţial individual.

Pentru fiecare picătură de mercur se efectuează o eşantionare a curentului în aşa fel încât curentul capacitiv, generat de aplicarea impulsului, să fie neglijabil. Reprezentând grafic aceste valori în funcţie de potenţialul impulsului, se obţine **puls-polarograma normală**. Pentru un proces reversibil, ecuaţia acesteia se obţine din relaţia (6.118), substituind variabila t cu parametrul $(t_m - t_0)$. Dacă $\varepsilon << \varepsilon^o$, rezultă $P = 0$ iar curentul atinge o valoare limită ($i_{d,NP}$), direct proporţională cu concentraţia:

$$i_{d,NP} = nFAc_{O,s}\sqrt{\frac{D_O}{\pi(t_m - t_0)}} \qquad (6.121)$$

Ecuaţia curbei i_{NP} funcţie de potenţialul impulsului capătă următoarea formă, identică, în esenţă, cu ecuaţia undei catodice reversibile pentru regimul staţionar:

$$i_{NP} = \frac{i_{d,NP}}{1 + P} \qquad (6.122)$$

Curentul-limită este direct proporţional cu concentraţia (ecuaţia (6.121)), această relaţie fiind independentă de gradul de reversibilitate a sistemului electrochimic.

Deoarece electroliza se desfăşoară numai pe durata impulsului, limita de detecţie a puls-polarografiei normale este mai joasă decât cea a tast-polarografiei, fiind situată între 10^{-7} şi 10^{-6} M. Rezoluţia acestei metode nu este, însă, diferită de cea a polarografiei clasice.

Dacă se utilizează ca electrod de lucru electrodul de mercur picurător, persistă o componentă capacitivă, datorată variaţiei în timp a suprafeţei electrodului. Această componentă este absentă dacă se utilizează electrodul-picătură de mercur statică (Fig. 6.24) şi se aplică impulsul de potenţial în intervalul de timp în care aria electrodului este constantă. În felul acesta rezultă o ameliorare a limitei de detecţie.

6.4.3. Puls-polarografia diferenţială (DPP)

În această metodă (Fig. 6.28) se aplică fiecărei picături de mercur un potenţial constant (ε_b), după care urmează un impuls cu amplitudinea invariabilă ($|\Delta\varepsilon|$ = 5 - 50 mV). Potenţialul de bază variază lent de la o picătură la alta ($\Delta\varepsilon_b$ = 1 - 5 mV), astfel încât să se exploreze tot domeniul de potenţiale caracteristic.

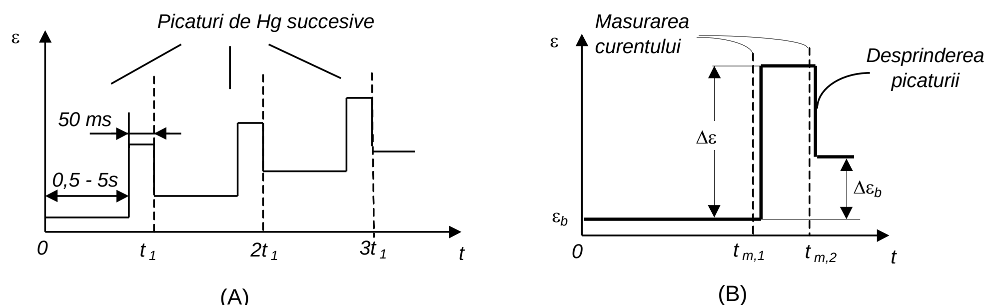


Fig. 6.28: Puls-polarografia diferenţială. (A) Variaţia în timp a potenţialului de electrod. (B) Parametrii impulsului de potenţial şi schema de măsurare a curentului.

Pentru fiecare picătură, măsurarea curentului se efectuează de două ori: înainte şi după aplicarea impulsului, la momentele $t_{m,1}$ şi, respectiv, $t_{m,2}$ (Fig. 6.28 (B)). Decalajul între momentul aplicării impulsului şi momentul măsurării curentului asigură eliminarea componentei capacitive. În final, se reprezintă grafic diferenţa de curent ($\Delta i = i_2 - i_1$) în funcţie de potenţialul de la baza picului. Curba rezultată prezintă un maxim (numit în mod uzual "pic"), valoarea respectivă (Δi_{max}) fiind direct proporţională cu concentraţia reactantului. Pentru procese reversibile, potenţialul maximului este foarte apropiat de potenţialul de semiundă (Fig. 6.29).

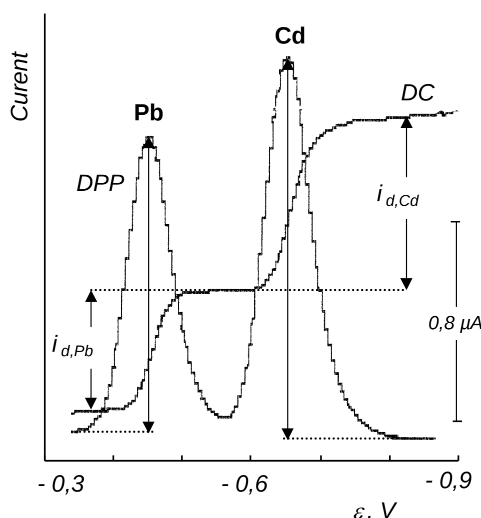


Fig. 6.29: Curbe polarografice înregistrate prin tast-polarografie (*DC*) şi puls-polarografie diferenţială (*DPP*) pentru o probă conţinând Pb^{2+} şi Cd^{2+} (20 ppm fiecare). Electrolit suport, HNO_3 0,01 M.

În condiţii favorabile, puls-polarografia diferenţială permite determinarea concentraţiei la nivelul de 10^{-8} M. În plus, forma de maxim a răspunsului conduce la o rezoluţie superioară polarografiei clasice şi puls-polarografiei normale.

Forma curbei poate fi explicată analizând efectele impulsului de potenţial la diverse valori ale potenţialului de bază. Dacă $\varepsilon_b >> \varepsilon^o$ (pentru o reacţie catodică), curentul faradaic este nul şi aplicarea impulsului nu aduce nici o schimbare. Pentru $\varepsilon_b << \varepsilon^o$, i_1 va fi egal cu curentul-limită iar aplicarea impulsului nu modifică valoarea curentului. Rezultă că Δi = 0 pentru valori ale potenţialului foarte diferite de ε^o. În jurul valorii lui ε^o, impulsul de potenţial determină modificarea concentraţiei la interfaţă. Această modificare se realizează

prin electroliză şi determină creşterea curentului în raport cu cel măsurat la momentul $t_{m,1}$. Ca urmare, Δi are valori nenule numai la potenţiale apropiate de ε^o.

Ecuaţia curbei (Δi vs. ε) se poate obţine dacă se aplică ecuaţiei (6.122) operaţia de diferenţiere în raport cu variabila ε. Totodată, se substituie parametrul t_0 prin zero (în concordanţă cu Fig. 6.28 (B)) şi se consideră că $di \cong \Delta i$ şi $d\varepsilon \cong \Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$. Rezultă astfel următoarea ecuaţie, valabilă dacă $|\Delta\varepsilon| < RT/nF$:

$$\Delta i = \frac{n^2F^2}{RT} Ac_{O,s}\Delta\varepsilon\sqrt{\frac{D_O}{\pi t_m}} \cdot \frac{P}{(1+P)^2} \qquad (6.123)$$

Se poate demonstra că Δi are o valoare maximă (ecuaţia (6.124)) dacă $P = 1$ ($\varepsilon = \varepsilon^o$):

$$\Delta i_{max} = \frac{n^2F^2}{RT} Ac_{O,s}\Delta\varepsilon\sqrt{\frac{D_O}{\pi t_m}} \qquad (6.124)$$

În relaţiile de mai sus, $t_m \cong t_{m,1}$ pentru $(t_{m,2} - t_{m,1}) << t_m$ (Fig. 6.28 (B)).

Rezultă că semnalul maxim este proporţional cu concentraţia reactantului şi creşte cu amplitudinea impulsului.

Ecuaţiile (6.123) şi (6.124) reprezintă cazuri-limită ale unor ecuaţii mai generale, deduse fără nici o restricţie asupra mărimii lui $\Delta\varepsilon$.

O tratare riguroasă demonstrează că în cazul unui proces reversibil potenţialul maximului (ε_p) este uşor diferit de potenţialul de semiundă, conform relaţiei:

$$\varepsilon_p = \varepsilon_{1/2} - \frac{\Delta\varepsilon}{2} \qquad (6.125)$$

Rezoluţia metodei este cu atât mai bună cu cât lărgimea picului la semi-înălţime ($w_{1/2}$) este mai mică. Ţinând seama de ecuaţiile (6.123) şi (6.124), se poate demonstra că, pentru $|\Delta\varepsilon| < RT/nF$, rezultă următoarea relaţie:

$$w_{1/2} = 3{,}52\frac{RT}{nF} \qquad (6.126)$$

Pentru valori mai mari ale amplitudinii, $w_{1/2}$ tinde spre $\Delta\varepsilon$.

Relaţia de directă proporţionalitate între Δi_{max} şi concentraţie este valabilă şi pentru procese ireversibile. În acest caz, relaţiile teoretice au o formă mai complicată iar sensibilitatea este mai mică în comparaţie cu procesele reversibile.

Totodată, picul are o lărgime mai mare iar ε_p este mult mai negativ decât ε^o în cazul unei reacţii catodice (Fig. 6.14 (A)).

Relaţiile anterioare îşi păstrează, în mare măsură, valabilitatea şi în cazul unui electrod non-polarografic (ca, de exemplu, un electrod solid sau electrodul-picătură de mercur suspendată). Aceasta se datorează faptului că, în momentul $t_{m,1}$ starea soluţiei la interfaţă este determinată de procesele de electroliză desfăşurate în intervalul de timp anterior ($0 \rightarrow t_{m,1}$, Fig. 6.28(B)). Dacă starea fizică a suprafeţei nu se modifică, sistemul se readaptează rapid la micile variaţii ale potenţialului de bază ($\Delta\varepsilon_b$), chiar dacă electrodul rămâne imobil pe toată durata înregistrării polarogramei.

Puls-polarograma diferenţială poate genera un răspuns tensametric (Secţiunea 6.4.6) în cazul substanţelor superficial-active. Caracterul faradaic sau tensametric al picului se poate determina cu ajutorul polarogramei normale, care nu prezintă nici o undă specifică în zona picului tensametric.

6.4.4. Voltametria cu undă rectangulară (SWV)

Ca şi polarografia cu impulsuri, voltametria cu undă rectangulară permite separarea componentei faradaice de cea capacitivă prin eşantionarea curentului după un anumit interval de timp de la modificarea potenţialului.

Electrodul de lucru în această metodă este un electrod staţionar iar potenţialul aplicat acestuia rezultă din însumarea a două componente (Fig. 6.30 (A)). Prima componentă (linia punctată) reprezintă potenţialul de bază (ε_b), care variază în trepte cu înălţimea $\Delta\varepsilon_b$. A doua componentă (linia continuă) reprezintă o succesiune de impulsuri de potenţial. Pentru fiecare treaptă a potenţialului de bază se aplică două astfel de impulsuri, orientate alternativ de o parte şi de alta a nivelului ε_b. În ansamblu, această componentă reprezintă un potenţial periodic, de formă rectangulară, având amplitudinea $\Delta\varepsilon_p$ şi perioada τ.

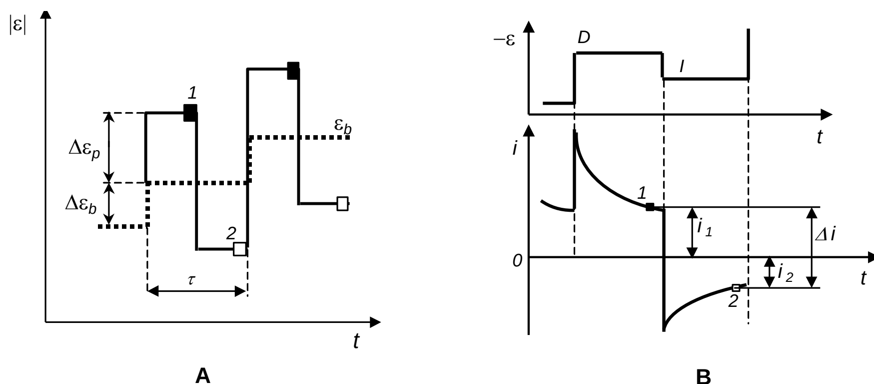


Fig. 6.30: Voltametria cu undă rectangulară: (A) variaţia în timp a potenţialului de electrod; (B) modul de măsurare a curentului.

Răspunsul sistemului electrochimic este prezentat în Fig. 6.30 (B), pentru cazul unei reacţii catodice reversibile (O + ne^- ⇄ R; $c_{R,s} = 0$). Astfel, variaţia potenţialului în sens direct (faza D) determină perturbarea sistemului şi modificarea concentraţiei la interfaţă ($c_{O,i}$). Ca urmare, curentul prezintă o variaţie asemănătoare cu cea din Fig. 6.26. Modificarea ulterioară a potenţialului la valoarea $\varepsilon_b - \Delta\varepsilon_p$ (etapa I) face ca reacţia de electrod să se desfăşoare în sens invers. Produsul R, format în etapa directă, este oxidat la forma O, dând naştere unui curent anodic.

Pentru fiecare dintre cele două etape se realizează eşantionarea curentului în momentele marcate cu 1 şi 2 în Fig. 6.30 (B), astfel încât componenta capacitivă să fie nesemnificativă. Această serie de operaţii se repetă pentru diverse valori ale potenţialului ε_b, situate în domeniul caracteristic al sistemului studiat.

Voltamograma reprezintă diferenţa $\Delta i = i_2 - i_1$ în funcţie de potenţialul ε_b (Fig. 6.31). Deşi valorile individuale (i_1 şi i_2) pot fi, de asemenea, disponibile, determinările analitice se efectuează cu ajutorul diferenţei, care este mai mare decât fiecare dintre cele două componente.

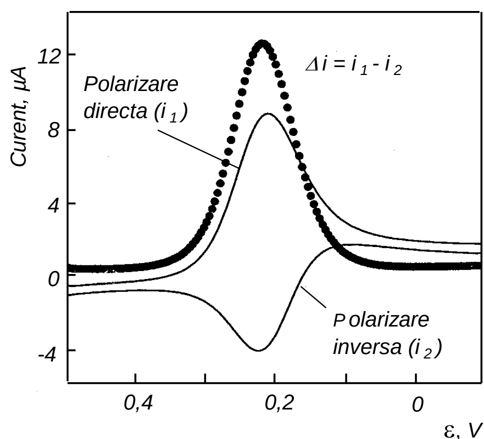


Fig. 6.31: Curbe înregistrate prin voltametrie cu undă rectangulară pentru reducerea ionului $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (0,5 mM) în KNO_3 0,2 M, pe un electrod de platină. Frecvenţa şi amplitudinea undei pătrate: 15 Hz şi, respectiv, 25 mV. $\Delta\varepsilon_b$ = 4 mV. *Adaptat după CH Instruments, Electrochemical Instrumentation, Austin, 1999 (Copyright ©1999 CH Instruments).*

Ca şi în puls-polarografia diferenţială, Δi are valori semnificative numai dacă ε_b se situează în vecinătatea potenţialului-standard al sistemului considerat. Ca urmare, curba Δi vs. ε (Fig. 6.31) prezintă un maxim (Δi_{max}) a cărui

înălţime este direct proporţională cu concentraţia reactantului. Pentru procese de electrod reversibile, potenţialul de maxim este egal cu potenţialul de semiundă al undei polarografice normale.

Din punct de vedere al limitei de detecţie, voltametria cu undă rectangulară este superioară puls-polarografiei diferenţiale, pe când rezoluţia celor două metode este identică.

Principalii parametri operaţionali în voltametria cu undă rectangulară sunt viteza de variere a potenţialului de bază ($v = \Delta\varepsilon_b / \tau$) şi frecvenţa undei rectangulare($\upsilon = 1/\tau$). În general, $\Delta\varepsilon_b$ (1 - 5 mV) este mult mai mic decât $\Delta\varepsilon_p$ (circa 20 mV). Frecvenţa poate fi ajustată între circa 1 şi 500 Hz, iar viteza de variaţie a potenţialului între 5 V/s şi 10 mV/s. Rezultă că înregistrarea voltamogramei se poate efectua extrem de rapid, ceea ce reprezintă un avantaj în comparaţie cu puls-polarografia diferenţială.

Δi_{max} creşte cu creşterea frecvenţei, dar totodată creşte şi curentul capacitiv, ceea ce face să fie preferabile frecvenţele sub 100 Hz.

Voltametria cu undă rectangulară presupune utilizarea de electrozi statici, cum sunt electrozii solizi sau electrodul-picătură de mercur suspendată. Dată fiind viteza mare de variere a potenţialului, se poate utiliza şi electrodul de mercur picurător. În acest caz, înregistrarea voltamogramei se realizează pe o singură picătură de mercur, într-un interval de timp foarte scurt, la câteva secunde după ce a început formarea picăturii.

Dacă viteza de variaţie a potenţialului este foarte mică (circa 100 mV/min), se poate recurge la măsurarea valorilor lui Δi pentru o serie de picături succesive de mercur. Această variantă, numită **polarografia cu undă rectangulară**, a fost fondată de G. Barker între 1950 şi 1960 şi a constituit punctul de pornire pentru dezvoltarea voltametriei cu undă rectangulară.

Datorită avantajelor sale, voltametria cu undă rectangulară tinde să devină principala metodă voltametrică pentru analize chimice la nivel de urme, în special dacă se recurge la pre-concentrarea electrochimică a analitului (Secţiunea 6.4.8). De asemenea, voltametria cu undă rectangulară permite determinarea substanţelor organice superficial-active prin metoda tensametrică (Secţiunea 6.4.6).

6.4.5. Polarografia în curent alternativ

Ca şi metodele prezentate anterior, polarografia în curent alternativ realizează îmbunătăţirea limitei de detecţie pe baza diferenţei între comportarea curentului faradaic (i_f) şi a celui capacitiv (i_C) atunci când potenţialul de electrod variază rapid. În acest scop, potenţialul lent variabil (Fig. 6.1 (A)) este modulat cu un potenţial alternativ de formă sinusoidala, ε_{AC}, exprimat prin relaţia:

$$\varepsilon_{AC} = \varepsilon_{AC,max} \sin(2\pi\upsilon t) \qquad (6.127)$$

unde $\varepsilon_{AC,max}$ reprezintă amplitudinea (cuprinsă între 1-50 mV) iar υ, frecvenţa, cu valori între 50 - 5000 Hz. Modularea potenţialului aplicat electrodului de lucru în polarografia în curent alternativ este prezentată în Fig. 6.32.

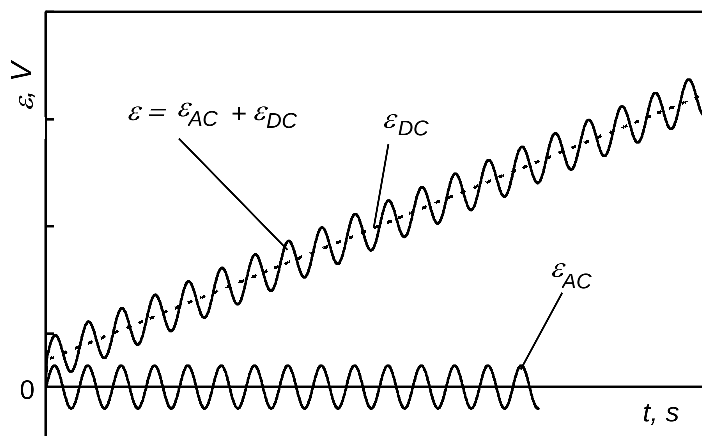


Fig. 6.32: Modularea potenţialului lent variabil, ε_{DC} cu o componentă sinusoidală, ε_{AC}.

Ca urmare, curentul faradaic prezintă variaţii periodice, cu aceeaşi frecvenţă ca şi potenţialul alternativ. Componenta alternativă a curentului (i_{AC}) este separată cu ajutorul unor circuite electronice adecvate şi prezentată ca funcţie de componenta continuă a potenţialului.

Curentul alternativ este în avans faţă de potenţialul alternativ, defazajul fiind de π/4 radiani (sau 1/(8 υ) pe scala de timp, Fig. 6.33(a)):

$$i_f = i_{f,max} \sin(2\pi\upsilon t + \pi / 4) \quad (6.128)$$

unde $i_{f,max}$ reprezintă amplitudinea curentului faradaic alternativ (Fig. 6.33(a)).

Curentul capacitiv este defazat cu π/2 radiani (sau 1/(4 υ) pe scala de timp), dacă se admite că stratul dublu-electric se comportă ca un condensator ideal. Ca urmare, influenţa curentului capacitiv va fi foarte mică dacă se măsoară curentul atunci când ε_{AC} are o valoare (absolută) maximă, aşa cum se indică prin liniile verticale din Fig. 6.33 (a). Deşi curentul faradaic astfel măsurat ($i_{f,m}$) este mai mic decât valoarea maximă ($i_{f,max}$), raportul semnal/zgomot este mare, limita de detecţie a acestei metode fiind în jur de 10^{-7} mol·l^{-1} pentru procese de electrod reversibile. Curentul astfel măsurat este denumit **armonica fundamentală**.

Sensibilitatea este mult mai redusă în cazul proceselor ireversibile. Alegerea judicioasă a condiţiilor de lucru (solvent, pH, liganzi) permite adeseori

transformarea analitului într-o specie chimică cu proprietăţi adecvate acestei metode.

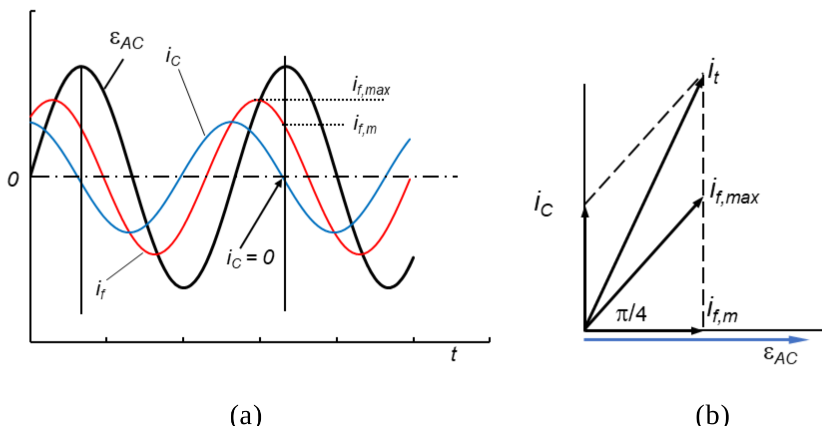


Fig. 6.33: (a) Variaţia în timp a curentului faradaic alternativ, i_f, a curentului capacitiv, i_C şi a potenţialului alternativ, ε_{AC}, cu evidenţierea defazajului dintre aceste mărimi. (b) Reprezentarea fazorială a mărimilor caracteristice în polarografia în curent alternativ.

Mărimile alternative având aceeaşi frecvenţă se pot figura în reprezentare fazorială. Un fazor este un segment orientat, având originea într-un punct fix, lungimea proporţională cu amplitudinea. Înclinarea segmentului faţă de o axă de referinţă este egală cu unghiul de defazaj. O reprezentare fazorială pentru mărimile caracteristice ale polarografiei în curent alternativ se prezintă în Fig. 6.33 (b). Se observă că direcţia fazorului ε_{AC} a fost aleasă ca axă de referinţă iar fazorii i_C şi $i_{f,max}$ sunt în avans faţă de potenţial cu π/2, respectiv π/4 radiani. Curentul total, i_t, rezultă din însumarea celor două componente după regulile adunării vectorilor. Componenta capacitivă se poate înlătura dacă se măsoară acea componentă a curentului care este în fază cu potenţialul, adică proiecţia pe axa de referinţă. În acest caz, componenta capacitivă este nulă, iar componenta faradaică, $i_{f,m}$, are valoarea $i_{f,max} \cdot cos(\pi/4) = 0{,}707 i_{f,max}$.

Situaţia ilustrată în Fig. 6.33 (b) reprezintă un caz ideal. În realitate, stratul dublu-electric nu se comportă ca un condensator perfect, iar rezistenţa electrică a celulei produce unele deviaţii de la valorile defazajului indicate în figură. Totuşi, principiile ilustrate mai înainte permit măsurarea componentei faradaice fără interferenţe semnificative ale componentei capacitive.

Modul de măsurare indicat mai sus este caracteristic polarografiei în curent alternativ cu defazaj preselectat (în engleză "phase-sensitive alternating current polarography"). Unele instrumente mai simple indică doar curentul alternativ total, incluzând şi componenta capacitivă. Sensibilitatea este, în acest caz, inferioară, fiind comparabilă cu cea a polarografiei în curent continuu.

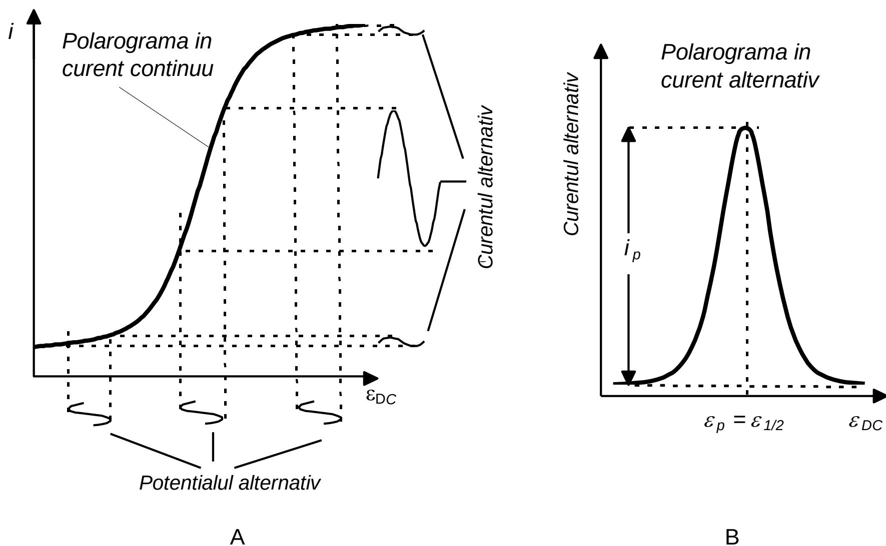


Fig. 6.34: (A) Amplitudinea curentului alternativ în funcţie de componenta continuă a potenţialului. (B) Forma şi parametrii polarogramei în curent alternativ.

Din Fig. 6.34 rezultă că mici variaţii ale potenţialului produc variaţii semnificative ale curentului numai dacă electrodul este polarizat la un potenţial apropiat de potenţialul de semiundă. În consecinţă, polarograma în curent alternativ (armonica fundamentală) prezintă un maxim, curentul corespunzător, $i_{f,p}$, fiind proporţional cu concentraţia analitică a speciei electroactive ($c_{O,s}$), conform ecuaţiei (6.129a). Aceasta este valabilă pentru procese reversibile, controlate de difuziune:

$$i_{f,p} = \frac{n^2 F^2 A c_{O,s} \sqrt{2\pi \upsilon t D_O}}{4RT} \cdot \varepsilon_{AC,max} \sin(2\pi\upsilon t + \pi/4) \qquad (6.129a)$$

în care mărimea:

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A c_{O,s} \sqrt{2\pi \upsilon t D_O}}{4RT} \varepsilon_{AC,max} \qquad (6.129b)$$

reprezintă **amplitudinea curentului** măsurat la $\varepsilon_{DC} = \varepsilon_{1/2}$. Se observă dependenţa amplitudinii curentului de concentraţia analitului, dar şi de amplitudinea tensiunii alternative.

Pentru procese reversibile, ecuaţia curbei polarografice a armonicei fundamentale are o formă matematică asemănătoare cu derivata ecuaţiei undei polarografice în curent continuu:

$$\varepsilon_{DC} = \varepsilon_{1/2} + \frac{2RT}{nF} ln \left\{ \left(\frac{i_{f,p}}{i_f} \right)^{1/2} - \left(\frac{i_{f,p} - i_f}{i_f} \right)^{1/2} \right\} \quad (6.130)$$

Maximul armonicei fundamentale se înregistrează la un potenţial egal cu potenţialul de semiundă corespunzător treptei polarografice înregistrate în curent continuu ($\varepsilon_{1/2}$). Acest fapt este evidenţiat în Fig. 6.35, unde curba 2 este armonica fundamentală corespunzătoare procesului de electrod care produce prima treaptă polarografică pe curba în curent continuu, marcată 4. Curba 1 în Fig. 6.35 este semnalul de fond înregistrat în condiţii identice celor în care s-a obţinut înregistrarea 2, dar în absenţa substanţei electroactive, un nitroderivat aromatic. Din motive de simplitate, curbele polarografice s-au trasat fără oscilaţiile caracteristice, datorate reînnoirii periodice a electrodului de mercur.

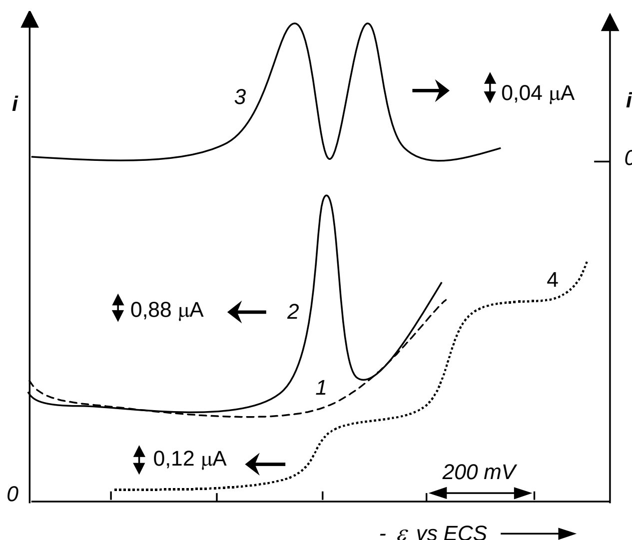


Fig. 6.35: Înregistrări polarografice pentru 2,4-di-t-butil-6-metil-5-nitroanilina, prin polarografie în curent alternativ fără defazaj preselectat. Curbele 1 şi 2 reprezintă armonica fundamentală; curba 3 este armonica secundă. Curba 4 este polarograma în curent continuu. Concentraţia reactantului (mmol/l): (1) 0; (2 - 4) 9. Electrolit suport: amestec 1/1 de metanol şi tampon Prideaux (soluţie apoasă) cu pH 11,6. Potenţialul iniţial: - 0,4 V (curbele 1 - 3); - 0,6 V (curba 1)[4]. Curentul înregistrat este curentul total (i_t, conform Fig. 6.33 (b)). *Adaptat cu permisiunea editurii (Copyright ©1993 Editura Academiei Române).*

[4] Ana Ion-Carastoian, F. G. Bănică, M. Moraru, *Rev. Roum. Chim.*, **38** (1993) 615. Erratum *Rev. Roum. Chim.*, **39** (1994) 595.

În Fig. 6.35 este prezentată şi **armonica secundă** (curba 3), care reprezintă componenta totală a curentului alternativ, înregistrată la o frecvenţă egală cu dublul frecvenţei tensiunii alternative, ε_{AC}. În cazul considerat, tensiunea alternativă are o frecvenţă de 60 Hz iar armonica secundă s-a înregistrat la frecvenţa de 120 Hz. Pentru procese de electrod reversibile, armonica secundă are forma primei derivate a armonicei fundamentale. Cele două maxime ale armonicei secunde sunt localizate pe axa potenţialelor de o parte şi de alta a potenţialului de semiundă, la distanţă de ± 34/*n* mV, la 25° C. În cazul armonicei secunde, contribuţia componentei capacitive a curentului este foarte mică, şi deci linia de bază în acest caz este practic o linie orizontală situată la $i \approx 0$ (curba 3, Fig. 6.35). Această caracteristică a armonicei secunde permite efectuarea de determinări cantitative la concentraţii situate la limita de 10^{-5} mol·l^{-1}, atunci când se înregistrează curentul alternativ total iar armonica fundamentală include şi componenta capacitivă. Limita de detecţie se situează sub 10^{-6} mol·l^{-1}, dacă se recurge la selectarea defazajului conform Fig. 6.33.

O comparaţie a polarogramei în curent continuu (curba 4 în Fig. 6.35) cu polarogramele în curent alternativ (curbele 2 şi 3 în aceeaşi figură) relevă influenţa puternică a reversibilităţii procesului de electrod asupra semnalului înregistrat în al doilea caz. Astfel, reducerea reversibilă a grupării $-NO_2$ la forma $-NHOH$ ($\varepsilon_{1/2}$ = -1,0 V; prima undă pe curba 4) se manifestă prin picuri caracteristice pe curbele 2 şi 3. În schimb, procesul ulterior, constând în reducerea grupei $-NHOH$ la $-NH_2$ ($\varepsilon_{1/2}$ = -1,3 V; a doua undă) este ireversibil. Ca urmare, deşi curba 4 prezintă unda caracteristică celui de-al doilea proces, curentul alternativ corespunzător este extrem de mic şi nu poate fi detectat pe curbele 2 şi 3.

6.4.6. Metoda tensametrică

Apariţia polarografiei în curent alternativ a deschis posibilitatea utilizării proceselor de adsorbţie pe electrod în scopuri analitice, metoda respectivă fiind denumită **tensametrie**. Principiile acestei metode pot fi ilustrate considerând, în mod aproximativ, că stratul dublu-electric (Fig. 3.4) se comportă ca un condensator iar sarcina electrică din fiecare armătură este dată de relaţia (6.109). Curentul capacitiv, datorat variaţiei acestei sarcini, rezultă prin derivarea ecuaţiei (6.109) şi este:

$$i_C = \left(\varepsilon_{diel} \Delta V \frac{\partial A(t)}{\partial t} + A(t) \varepsilon_{diel} \frac{\partial (\Delta V)}{\partial t} + A(t) \Delta V \frac{\partial \varepsilon_{diel}}{\partial t} \right) \cdot \frac{1}{l} \qquad (6.131)$$

În cazul de faţă, prezintă importanţă ultimii doi termeni din ecuaţia de mai sus. Al doilea termen corespunde curentului capacitiv produs de variaţia periodică a potenţialului aplicat. Ultimul termen din ecuaţia (6.131) are valori semnificative numai la limitele domeniului de potenţiale în care adsorbţia unei anumite substanţe este posibilă. La aceste limite, variaţia potenţialului produce modificări ale concentraţiei superficiale şi, prin urmare, ale constantei dielectrice.

Dacă o substanţă organică se adsorbe pe electrod, curentul capacitiv scade datorită modificării constantei dielectrice (al doilea termen în ecuaţia (6.131)). Diferenţa, notată cu Δi în Fig. 6.36, este dependentă de concentraţia speciei adsorbabile.

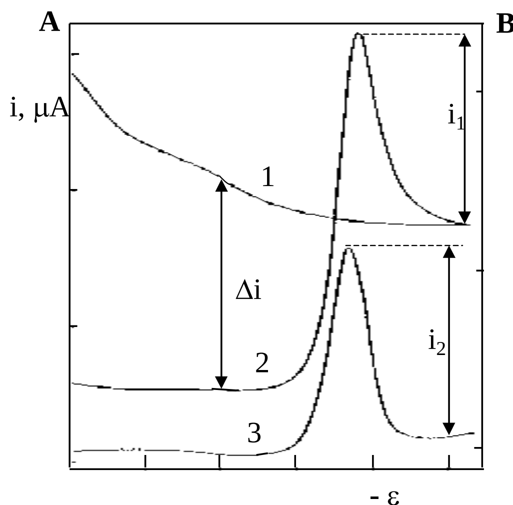


Fig. 6.36: Curbe tensametrice pentru acidul di-(2-etilhexil) fosforic (100 mg/l, curbele 2 şi 3). Electrolit suport: Na_2SO_4 0,1 mol·l^{-1} (curba 1). Curbele 1 şi 2 reprezintă armonica fundamentală (scala A, 0,48 μA/diviziune); curba 3 reprezintă armonica secundă (scala B, 0,048 μA/diviziune). Scala de potenţial: 200 mV/diviziune. Potenţialul iniţial - 400 mV *vs* ECS.[5] *Adaptat cu permisiunea editurii (Copyright ©1985 Marcel Dekker).*

Curentul capacitiv prezintă, în aceste condiţii, aşa-numitele maxime tensametrice sau pseudocapacitive corespunzătoare termenului al treilea din ecuaţia (6.131). Înălţimea unui astfel de maxim (i_1 în Fig. 6.36) este dependentă de concentraţia substanţei adsorbabile şi poate fi utilizată pentru determinări cantitative. Maximul din Fig. 6.36, curba 2, este asimetric deoarece s-a înregistrat curentul capacitiv total. Componenta pur capacitivă (corespunzătoare termenului al doilea din ecuaţia (6.131)) poate fi înlăturată fie prin selecţia adecvată a defazajului (Fig. 6.32), fie prin înregistrarea armonicei secunde. Rezultă astfel o polarogramă având linia de bază mult mai aproape de zero (Fig. 6.36, curba 3), cu avantaje în privinţa sensibilităţii.

Metoda tensametrică se poate aplica pentru determinarea de compuşi organici inactivi din punct de vedere electrochimic. Ca electrod de lucru se poate utiliza fie electrodul de mercur picurător, fie electrodul de mercur staţionar. În al doilea caz se poate realiza pre-concentrarea analitului prin adsorbţie pe electrod,

[5] F. G. Bănică, A. Sadoveanu, C. Pătroescu, *Anal. Lett.*, **18** (A4) (1985) 467.

urmată de determinarea propriu-zisă, prin metode specifice analizei voltametrice cu pre-concentrare (Secţiunea 6.4.8).

Trebuie remarcat faptul că nu numai polarografia în curent alternativ, ci şi puls-polarografia diferenţială şi polarografia cu undă rectangulară produc picuri tensametrice asemănătoare celor din Fig. 6.36 şi pot fi utilizate cu succes în analiza tensametrică.

Principalul inconvenient al metodei tensametrice este susceptibilitatea la interferenţa compuşilor cu proprietăţi superficial-active. Cu toate acestea, metoda tensametrică s-a dovedit utilă pentru determinări de compuşi tensioactivi de origine naturală sau industrială, îndeosebi în activitatea de monitorizare a calităţii apelor naturale.

6.4.7. Voltametria cu baleiaj liniar şi voltametria ciclică

Voltametria cu variaţie liniară a potenţialului este o metodă de investigare a reacţiilor electrochimice pe electrozi statici, în absenţa convecţiei. Potenţialul electrodului este variat conform funcţiei:

$$\varepsilon = \varepsilon_i + vt \qquad (6.132)$$

unde ε_i reprezintă potenţialul iniţial iar v este viteza de variere a potenţialului (în $V \cdot s^{-1}$). Curba curent – potenţial (denumită **voltamogramă**) prezintă un maxim asimetric în zona potenţialului de semiundă polarografic. Conform relaţiei Randles – Sevčik, curentul maxim pentru un proces reversibil, controlat de difuziune, i_p, este direct proporţional cu concentraţia reactantului (c) şi cu $v^{1/2}$:

$$i_p = 2{,}72 \cdot 10^5 n^{3/2} D^{1/2} A v^{1/2} c \qquad (6.133)$$

În **voltametria ciclică** potenţialul se variază mai întâi până la o valoare prestabilită, ε_s, (Fig. 6.37 (A)), apoi în direcţie inversă. Dacă produsul de reacţie rezultat în prima etapă este stabil, acesta poate fi pus în evidenţă prin reacţia sa de electrod, care produce un pic caracteristic. Acest lucru este ilustrat în Fig. 6.37, care prezintă voltamograma ciclică obţinută pentru cuplul redox $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Pentru un proces de electrod reversibil, diferenţa de potenţial între cele două picuri, $\Delta\varepsilon_p$, este 59,2/n mV la 25° C iar semi-suma celor două potenţiale de pic, $(\varepsilon_{pa} + \varepsilon_{pc})/2$, este aproximativ egală cu potenţialul-standard al sistemului redox investigat.

Conform relaţiei Randles – Sevčik (6.133), curentul electrolitic este proporţional cu $v^{1/2}$. Pe de altă parte, curentul capacitiv creşte proporţional cu v, ceea ce poate împiedica măsurarea curentului electrolitic la viteze de baleiaj foarte mari. De aceea, se preferă adeseori voltametria cu baleiaj în trepte. În acest caz, în locul variaţiei liniare a potenţialului (ecuaţia (6.132)) potenţialul se variază prin salturi cu amplitudine de 1 – 5 mV (viteze de baleiaj sub 0,1 V/s), iar măsurarea curentului (eşantionarea) se realizează cu o uşoară întârziere. Se

realizează astfel eliminarea avansată a componentei capacitive, conform principiilor ilustrate în Fig. 6.26.

Aceste metode se aplică pe scară largă pentru studierea reactivităţii chimice şi electrochimice a diverse substanţe organice, anorganice sau de origine biologică. Aplicaţiile analitice directe sunt restrânse. În schimb voltametria cu baleiaj liniar este utilă ca metodă de detecţie în analiza cu pre-concentrare electrochimică.

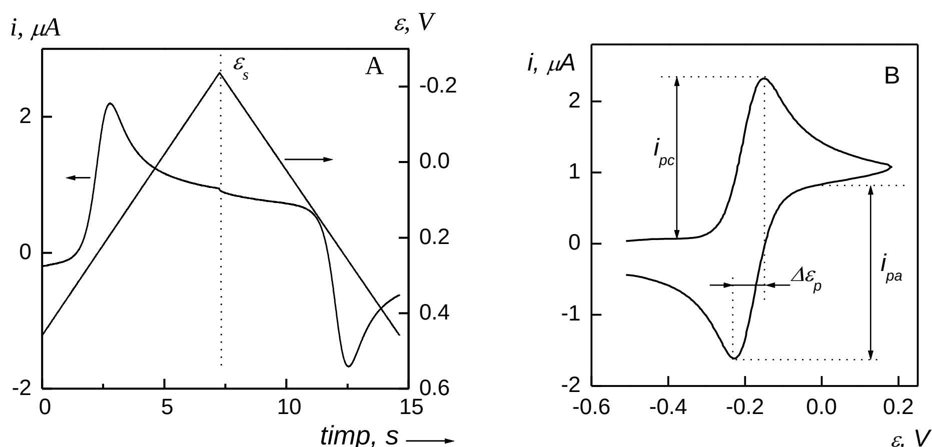


Fig. 6.37: Curbe caracteristice pentru voltametria ciclică: (A) variaţia în timp a curentului, respectiv potenţialului; (B) reprezentarea în forma curent funcţie de potenţial.

6.4.8. Metode voltametrice cu pre-concentrare electrochimică

Metodele voltametrice avansate permit efectuarea determinărilor analitice directe la concentraţii extrem de joase, mergând până la 10^{-8} M. Dacă se urmăreşte determinarea de concentraţii sub acest nivel, este necesar să se recurgă la concentrarea prealabilă a analitului pe electrodul de lucru. Determinarea propriu-zisă se efectuează ulterior, pe baza reacţiei electrochimice datorate produsului format în etapa de acumulare. Concentraţia locală a acestuia, la suprafaţa sau în masa electrodului, este mult mai mare decât concentraţia iniţială a analitului în soluţie. În consecinţă, o determinare bazată pe pre-concentrare permite atingerea unei limite de detecţie de până la 10^{-11} mol/l. Metodele bazate pe acest principiu sunt cunoscute şi sub numele de voltametrie inversă sau voltametrie cu redizolvare electrolitică (în engleză "stripping voltammetry")[6].

[6] Unele comentarii privind nomenclatura metodelor voltametrice cu pre-concentrare se găsesc în următoarele lucrări: A. G. Fogg, *Anal. Proc.*, **31** (1994) 313; A. G. Fogg, M. V. B. Zanoni, A. A. Barros, J. A. Rodrigues, B. J. Birch, *Electroanalysis*, **12** (2000) 1227.

Un exemplu tipic în acest sens este determinarea cationilor metalici sub formă de amalgam, pe un electrod de mercur. Pre-concentrarea (Fig. 6.38, etapa I) se efectuează la un potenţial negativ constant, având o valoare mult mai mare (în valoare absolută) decât potenţialul de semiundă al ionului considerat. Pentru a se asigura transferul rapid al ionilor din soluţie spre suprafaţa electrodului, soluţia este supusă agitării în condiţii reproductibile. Procesul de acumulare conduce la formarea de amalgam metalic, conform reacţiei:



$$M^{z+} + ze^{-} + Hg \rightarrow M^{0}(Hg)$$

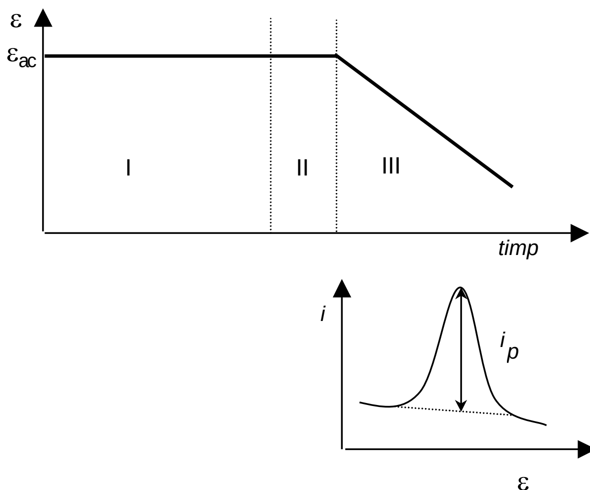


Fig. 6.38: Variaţia în timp a potenţialului electrodului de lucru în cele trei etape ale analizei prin voltametrie cu pre-concentrare şi forma semnalului înregistrat în etapa de redizolvare.

Determinarea propriu-zisă (etapa III) se realizează prin varierea potenţialului spre valori mai pozitive, astfel încât să se producă oxidarea amalgamului metalic.

Curentul anodic se înregistrează în funcţie de potenţial, rezultând o curbă cu maxim. Acest maxim este situat la un potenţial apropiat de potenţialul standard al sistemului redox M^{z+}/M^{0} (Hg). Înălţimea maximului (i_p) se corelează cu concentraţia analitului pe baza unei drepte de etalonare.

Între cele două etape (I şi III) se intercalează o scurtă perioadă de aşteptare (15 - 30 sec), în care mişcările soluţiei încetează iar determinarea (etapa III) se realizează în soluţie statică.

Este foarte important ca electrodul de mercur să poată fi regenerat după fiecare determinare, astfel încât suprafaţa geometrică să fie reproductibilă iar mercurul utilizat ca electrod să fie întotdeauna într-o stare de puritate avansată.

Din motive practice, s-au impus două variante ale electrodului de mercur: electrodul-picătură de mercur suspendată şi pelicula de mercur, depusă pe un suport de grafit prin reducerea ionilor Hg^{2+}.

Un exemplu de electrod-picătură de mercur suspendată este prezentat în Fig 6.39 (A)[7]. Picătura de mercur se formează la capătul inferior al tubului capilar 1 iar mărimea ei este determinată de intervalul de timp în care acul 4 este ridicat pentru a permite curgerea mercurului din rezervorul 2. Acţionarea sistemului de închidere a capilarei se face cu ajutorul releului 5, iar desprinderea picăturii, la sfârşitul unui ciclu de operaţii, se produce prin lovire cu ajutorul elementului 12, acţionat de releul 11. Acţionarea releelor se poate realiza cu ajutorul unui circuit electric simplu, prezentat în Fig. 6.39 (B). Intervalul de curgere a mercurului se reglează prin alegerea valorilor U_1, C_1, R_3 în funcţie de caracteristicile releului 5 şi cele ale tubului capilar (lungimea şi diametrul interior). În principiu, orice electrod de mercur cu curgere controlată (Secţiunea 6.3.7) poate funcţiona ca electrod-picătură de mercur suspendată.

În etapa de concentrare a analitului (I, Fig. 6.38) este important să se aleagă în mod corespunzător valoarea potenţialului de acumulare (ε_{ac}) şi cea a duratei acumulării (t_{ac}). Ambii parametri se ajustează prin încercări, studiindu-se dependenţa curentului i_p de ε_{ac} şi, respectiv t_{ac}, la o valoare constantă a celuilalt parametru. i_p creşte cu creşterea parametrului t_{ac}, dar este util să se găsească o valoare optimă, astfel încât durata determinării să rămână în limite rezonabile.

Acumularea sub formă de amalgam se aplică pentru determinarea metalelor solubile în mercur (Cu, Cd, Zn, Pb, Bi, Sb, Tl şi altele). Detecţia se realizează, în acest caz, printr-un proces anodic.

Metalele tranziţionale, insolubile în mercur, pot fi acumulate prin adsorbţie pe electrod, sub formă de combinaţie complexă cu un ligand organic adecvat. Detecţia presupune o reacţie catodică, prin care se produce reducerea ionilor metalici în complexul adsorbit.

Pre-concentrarea adsorptivă este aplicabilă şi în cazul determinării de substanţe organice. Detecţia substanţelor organice se poate realiza printr-o reacţie cu transfer de electroni, dacă acestea conţin grupări funcţionale electrochimic active. Unele substanţe organice, lipsite de activitate electrochimică, se pot determina pe baza semnalului tensametric caracteristic, amplificat prin pre-concentrare adsorptivă.

Substanţele capabile de a forma săruri greu solubile cu ionii mercurului pot fi acumulate prin polarizarea electrodului la un potenţial suficient de pozitiv pentru a se produce oxidarea acestuia (Secţiunea 6.5.1 c). Din această categorie fac parte unii compuşi organici cu sulf, ca şi unii anioni anorganici. Compusul greu solubil se acumulează la suprafaţa electrodului iar detecţia se realizează prin reacţia catodică a ionului de mercur din compusul acumulat.

[7] F. G. Bănică, Electrod capilar de mercur cu curgere controlată, Brevet de Invenţie Nr. 100592 (1990); F. G. Bănică, *J. Chem. Educ.*, **77** (2000) 98.

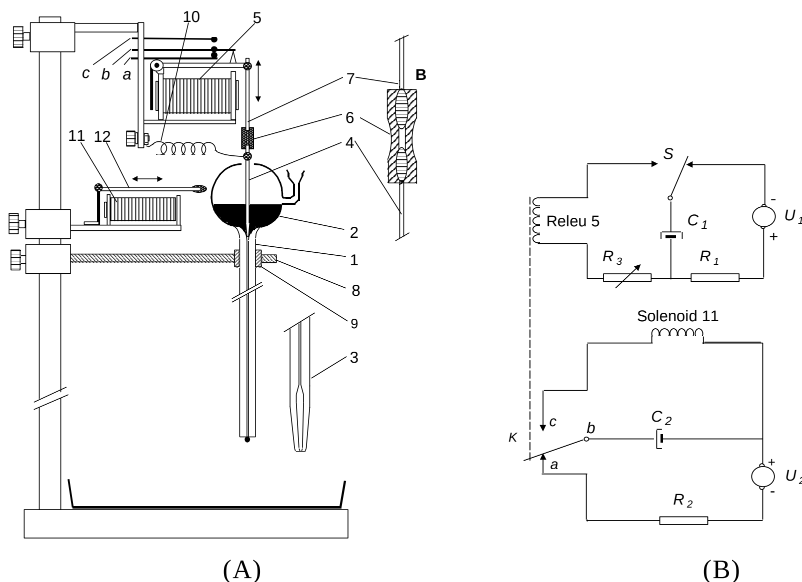


Fig. 6.39: (A) Schema unui electrod-picătură de mercur suspendată. (1) Tub capilar de sticlă (circa 0,1 mm diametru, 150 mm lungime); (2) rezervor de mercur (circa 15 mm diametru, mercur 99,999% puritate); (3) tub capilar cu profil fusiform[8]; (4) ac de închidere (oţel inoxidabil sau oţel nichelat); (5) releu electromagnetic; (6) element elastic (piesă de cauciuc siliconic, circa 15 mm lungime); (7) ac de oţel lipit de armătura releului; (8) placă de PVC; (9) garnitură de cauciuc siliconic; (10) conductor de cupru pentru contact electric cu picătura de mercur; (11) releu pentru acţionarea sistemului de desprindere a picăturii; (12) tub de cupru (Φ 5 mm) cu capătul acoperit cu o garnitură de cauciuc siliconic. Inserţia B: vedere mărită a elementului elastic 6 şi a pieselor aferente.
(B) Circuit pentru acţionarea dispozitivului din Fig. 6.39 (A). S: comutator bipolar; K: comutatorul acţionat de releul (5). U_1, U_2: surse de tensiune continuă în concordanţă cu tensiunea de acţionare pentru releele (5) şi respectiv (11); R_1 – R_3: rezistenţe limitatoare de curent (între 100 şi 1000 Ω). C_1: 500 – 5000 μF; C_2: 1000 – 10000 μF. Valorile componentelor R_1 – R_3, C_1, C_2 se aleg prin încercări, în funcţie de caracteristicile releelor (5) şi (11) şi de dimensiunile capilarei. *(Adaptat după F. G. Bănică, J. Chem. Educ., **77** (2000) 98, cu permisiunea editurii (Copyright© 2000, Division of Chemical Education, Inc.).*

O prezentare sintetică a principalelor procedee de acumulare şi detecţie este dată în Tabelul 6.5.

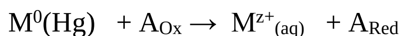
[8] L. Novotný, M. Heyrovský, *Trends Anal. Chem.*, **6** (1987) 176.

Limita de detecţie în voltametria cu pre-concentrare depinde de durata acumulării (t_{ac}) şi de sensibilitatea metodei de măsurare, utilizate în etapa de detecţie. În acest sens, metodele voltametrice cu potenţial modulat (Secţiunile 6.4.3 - 6.4.5) sunt cele mai avantajoase.

Interferenţele mutuale ale componenţilor probei se pot elimina prin alegerea judicioasă a potenţialului de acumulare, astfel încât să se prevină depunerea componentului perturbator. Dacă această metodă nu este aplicabilă, se poate recurge la mascarea ionului interferent prin complexare.

În general, substanţele organice pot avea un efect perturbator, datorită adsorbţiei pe suprafaţa electrodului. De aceea, la analiza probelor de apă este necesară distrugerea prealabilă a substanţelor organice naturale prin fotoliză în prezenţă de peroxid de hidrogen.

O metodă aparte de detecţie constă în oxidarea metalului (sub formă de amalgam) prin reacţie chimică cu un oxidant (A_{Ox}) adăugat soluţiei, conform reacţiei:



$$M^0(Hg) + A_{Ox} \rightarrow M^{z+}_{(aq)} + A_{Red}$$

Timpul necesar pentru reoxidarea metalului este direct proporţional cu concentraţia iniţială a ionului M^{z+} în soluţie, ceea ce constituie baza analizei cantitative. Monitorizarea reoxidării se realizează prin înregistrarea potenţialului de electrod în funcţie de timp, în condiţii de curent nul. Variaţii bruşte ale potenţialului indică începutul şi sfârşitul procesului de reoxidare (Fig. 6.40), curbele ε - t având o formă asemănătoare cu curbele ε - V din titrările redox. În calitate de oxidant se poate folosi oxigenul dizolvat sau ionul Hg^{2+}. Această metodă este cunoscută sub numele de **analiză prin redizolvare potenţiometrică** (în engleză, "potentiometric stripping analysis").

Metodele voltametrice bazate pe pre-concentrare se pot aplica pentru determinarea compuşilor organici şi anorganici la nivel de urme (concentraţie sub 10^{-8} M) dintr-o largă varietate de probe (ape naturale, apă potabilă, ape reziduale, formule farmaceutice, metaboliţi, probe de sol, produse alimentare).

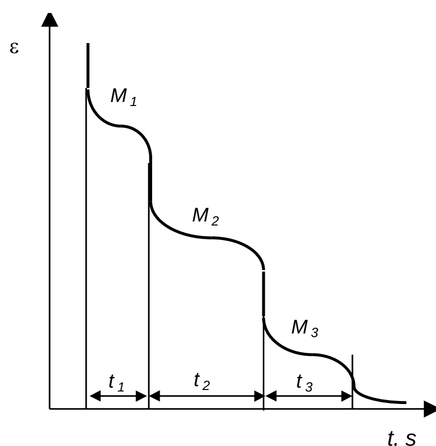


Fig. 6.40: Curba potenţial - timp în analiza prin redizolvare potenţiometrică, pentru o probă conţinând trei cationi metalici.

Tabelul 6.5: Procedee de pre-concentrare şi detecţie în analiza chimică prin voltametria cu pre-concentrare (”stripping voltammetry”)

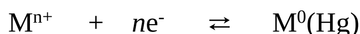
Mecanismul de pre-concentrare	Reacţia analitului în etapa de concentrare	Reacţia de detecţie/specia determinată	Exemple
Pre-concentrare prin proces electrolitic (anodic sau catodic)			
Reducerea ionului pe un electrod metalic (Hg, Pt, Au, Ag, C) sau pe un electrod modificat	$M^{n+} + ne^- \rightarrow M^0$	$M^0 \rightarrow M^{n+} + ne^-$ Determinarea ionului M^{n+}	Cu, Cd, Zn, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi pe un electrod de mercur; Au, Ag, Hg pe electrod de grafit
Oxidarea analitului cu formare de produs insolubil: - fără adaos de reactiv - cu adaos de reactiv (HL)	$M^{n+} \rightarrow M^{(n+1)+} + e^- \xrightarrow{+OH^-} M(OH)_{n+1}\downarrow$ $M^{n+} \rightarrow M^{(n+1)+} + e^- \xrightarrow{+HL} ML_{n+1}\downarrow$	$M(OH)_{n+1}\downarrow + e^- \rightarrow M^{n+} + (n+1)OH^-$ Determinarea ionului M^{n+} $ML_{n+1}\downarrow + e^- \rightarrow M^{n+} + (n+1)L$ Determinarea ionului M^{n+}	Mn, Tl, Ce, Pb Co + α-nitroso-β-naftol
Reducerea analitului cu formare de produs insolubil: - fără adaos de reactiv - cu adaos de reactiv	$M^{(n+1)+} + e^- \rightarrow M^{n+} \xrightarrow{+OH^-} M(OH)_n\downarrow$ $M^{(n+1)+} + e^- \rightarrow M^{n+} \xrightarrow{+HL} ML_n\downarrow$	$M(OH)_n\downarrow \rightarrow M^{(n+1)+} + e^- + nOH^-$ $ML_n\downarrow \rightarrow M^{(n+1)+} + e^- + nL$	Fe^{3+} Sn + dietilditiofosfat
Formare de săruri greu solubile după oxidarea electrodului	$M^0 \rightarrow M^{n+} + ne^- \xrightarrow{X^{n-}} MX\downarrow$ (M: Hg, Ag)	$MX\downarrow + ne^- \rightarrow M^0 + X^{n-}$ Determinarea indirectă a X^{n+}	Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}, AsO_3^{2-} MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, VO_3^{2-}, RSH
Pre-concentrare prin adsorbţie			
Adsorbţia unui compus organic	$A_{(sol)} \rightarrow A_{(ads)}$	Determinarea directă a compusului A prin (a) reacţie electrochimică sau (b) prin metoda tensametrică	a) Nitroderivaţi, compuşi halogenaţi, compuşi azoici; b) compuşi superficial - activi
Adsorbţia unei combinaţii complexe din soluţie	$M^{n+} + nL^- \rightarrow ML_{n\,(sol)}$ $ML_{n\,(sol)} \rightarrow ML_{n\,(ads)}$	Oxidarea/reducerea ionului metalic sau a ligandului.	Ni – dimetilglioxima Al –Alizarina S
Adsorbţia sub formă de combinaţie complexă formată la interfaţa	$M^{n+} + nL^-_{(ads)} \rightarrow ML_{n\,(ads)}$	a) Oxidarea/reducerea ionului metalic sau a ligandului; b) reducerea catalitică a ionului metalic -determinarea indirectă a ligandului	a) ZrO^{2+} + ester al acidului fosforic b) Ni^{2+}/ α–amino-β-tiol

6.5. Aplicaţii analitice ale metodelor voltametrice de analiză

6.5.1. Reacţii electrochimice cu aplicaţii în voltametria analitică

a) Reducerea cationilor metalici. Efecte ale liganzilor

Reducerea **totală** a cationilor metalici pe EMP poate decurge cu formare de metal zero-valent, conform reacţiei:



$$M^{n+} + ne^- \rightleftarrows M^0(Hg)$$

Dacă metalul este uşor solubil în mercur (de exemplu, Cu, Cd, Zn, Pb, Tl, Bi), procesul de electrod are caracter reversibil. Atunci când metalul nu este solubil în mercur (de exemplu, Ni, Cr, Mn, Fe, Co), rezultă microcristale ale metalului respectiv, dispersate în picătura de mercur iar procesul de electrod are caracter ireversibil.

Reducerea cationului metalic poate fi, de asemenea**, parţială,** cu formarea unui ion metalic aflat într-o stare de valenţă intermediară (de exemplu reducerea Cu^{2+} la Cu^{+} în mediu amoniacal, Fig. 6.25):



$$M^{n+} + me^- \rightleftarrows M^{+(n-m)}$$

Reducerea cationilor metalici este puternic influenţată de compoziţia soluţiei. Astfel, în prezenţa unui ligand, ionul metalic poate forma combinaţii complexe, consecinţa acestui fapt fiind modificarea reactivităţii electrochimice a ionului metalic respectiv. Modificările tipice de reactivitate electrochimică a cationului metalic sunt:

(I) Modificarea potenţialului de semiundă, fără schimbări semnificative ale curentului-limită, în cazul în care reacţia de complexare este rapidă şi reversibilă.

(II) Micşorarea progresivă a curentului-limită pâna la anulare, atunci când combinaţia complexă, formată prin adaosul unui ligand, este inertă din punct de vedere electrochimic.

Primul tip de efecte îşi găseşte aplicaţii analitice în determinarea constantelor de stabilitate ale combinaţiilor complexe formate între cationul metalic şi ligand, în timp ce al doilea efect se aplică în determinările indirecte (titrări amperometrice).

În continuare se va prezenta principiul metodei polarografice de determinare a constantei de stabilitate a unui complex în cazul simplu al unei reacţii de electrod rapide, reversibile, a cărei cinetică este controlată de difuziunea cationului metalic. Astfel, unda polarografică corespunzătoare reducerii reversibile a unui cation metalic conform reacţiei:



$$M^{n+} + ne^- \rightleftarrows M^0(Hg) \qquad (6.134)$$

este descrisă de ecuaţia următoare:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{b}{n} log\left(\frac{\overline{i_d} - \bar{i}}{\bar{i}} \right) \qquad (6.135)$$

În prezenţa ligandului X se formează combinaţia complexă MX_p^{n+}:

$$M^{n+} \quad + \quad pX \quad \rightleftarrows \quad MX_p^{n+} \qquad (6.136)$$

care este caracterizată prin constanta de formare β_p, definită astfel:

$$\beta_p = \frac{[MX_p^{n+}]}{[M^{n+}] \cdot [X]^p} \qquad (6.137)$$

Prin reducerea cationului, conform reacţiei (6.134), se perturbă echilibrul (6.136) şi o parte din complexul MX_p^{n+} disociază. Pentru simplificare, se presupune că ligandul X este prezent în mare exces (concentraţia totală a acestuia fiind notată prin [X]), astfel încât concentraţia ionului metalic liber este neglijabilă în comparaţie cu cea a complexului. Din acelaşi motiv, concentraţia ligandului X este aceeaşi atât la interfaţa metal - soluţie, cât şi în volumul soluţiei.

Procesul de difuziune implică doar forma complexă a ionului metalic, ceea ce face ca procesul de electrod, în ansamblu, să se poată reprezenta astfel:

$$[MX_p^{n+}]_s \xrightarrow{\text{difuziune}} [MX_p^{n+}]_i \xrightarrow{\text{disociere}} pX + (M^{n+})_i$$

$$(M^{n+})_i \xrightarrow{+ne^-} M \xrightarrow{\text{difuziune in mercur}} M(Hg)$$

Indicii "s" şi "i" indică prezenţa unei specii în volumul soluţiei, respectiv, la interfaţa metal-soluţie. Conform ecuaţiei lui Nernst, concentraţiile la suprafaţa electrodului trebuie să satisfacă următoarea condiţie:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{b}{n} log \frac{[M^{n+}]_i}{[M]_i} \qquad (6.138)$$

$[M]_i$ reprezintă concentraţia metalului dizolvat în mercur, la $x = 0$. Relaţia (6.137) este valabilă pentru întreaga soluţie, inclusiv la suprafaţa electrodului, aşa încât se poate exprima concentraţia ionului liber în funcţie de constanta de formare astfel:

$$[M^{n+}]_i = \frac{[MX_p^{n+}]_i}{\beta_p \cdot [X]^p} \qquad (6.139)$$

Relaţia (6.138) devine astfel:

$$\varepsilon = \varepsilon^o - \frac{b}{n} log\,\beta_p - p\frac{b}{n} log[\,X\,] + \frac{b}{n} log\frac{[\,MX_p^{n+}\,]_i}{[\,M\,]_i} \qquad (6.140)$$

Concentraţiile speciilor MX_p^{n+} şi M la suprafaţa electrodului nu pot fi determinate experimental, dar se pot exprima în funcţie de curentul electrolitic şi de concentraţiile din soluţie, luând în considerare faptul că procesul decurge în regim staţionar iar reacţia de electrod este reversibilă. Astfel, curentul electrolitic este determinat de fluxul masic al reactantului (complexul metalic MX_p^{n+}) conform ecuaţiei:

$$\bar{i} = \aleph([\,MX_p^{n+}\,]_s - [\,MX_p^{n+}\,]_i\,) = \overline{i_d} - \aleph \cdot [\,MX_p^{n+}\,]_i \qquad (6.141)$$

$\aleph$ este constanta Ilkovič definită pentru complexul metalic pe baza unei relaţii de tipul (6. 97). Rezultă:

$$[\,MX_p^{n+}\,]_i = \frac{\overline{i_d} - \bar{i}}{\aleph} \qquad (6.142)$$

Totodată, fluxul de metal care difuzează în picătura de mercur este egal, în aceste condiţii, cu fluxul de complex metalic care difuzează din soluţie şi, ca urmare, curentul electrolitic se poate exprima astfel:

$$\bar{i} = -\aleph'([\,M\,] - [\,M\,]_i\,) \qquad (6.143)$$

unde $\aleph'$ este constanta Ilkovič pentru difuziunea metalului în picătura de mercur. În relaţia de mai sus, concentraţia metalului în volumul picăturii de mercur, *[M]*, este nulă. Rezultă:

$$[\,M\,]_i = \frac{\bar{i}}{\aleph'} \qquad (6.144)$$

Dacă se substituie concentraţiile din relaţia (6.140) cu expresiile (6.142) şi (6.144), rezultă:

$$\varepsilon = \varepsilon^o - \frac{b}{n} log\,\beta_p - p\frac{b}{n} log[\,X\,] + \frac{b}{n} log\frac{\aleph'}{\aleph} + \frac{b}{n} log\frac{\overline{i_d} - \bar{i}}{\bar{i}} \qquad (6.145)$$

Conform definiţiei, potenţialul de semiundă este potenţialul la care curentul electrolitic este egal cu jumătate din valoarea curentului-limită mediu de difuziune ($i = i_d / 2$). Deci, prin anularea ultimului termen în relaţia (6.145) rezultă potenţialul de semiundă:

$$\varepsilon_{1/2}^c = \varepsilon^o - \frac{b}{n} log\,\beta_p - p\frac{b}{n} log[\,X\,] + \frac{b}{n} log\left(\frac{D_M}{D_{MX_p^{n+}}}\right)^{1/2} \qquad (6.146)$$

D_M este coeficientul de difuziune al metalului în mercur iar $D_{MX_p^{n+}}$ este coeficientul de difuziune al complexului în soluţie.

Prin analogie, rezultă că potenţialul de semiundă al ionului liber, în absenţa ligandului este:

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^o + \frac{b}{n} log \left(\frac{D_M}{D_{M^{n+}}} \right)^{1/2} \qquad (6.147)$$

în care $D_{M^{n+}}$ este coeficientul de difuziune al ionului metalic liber în soluţie. Considerând că speciile M^{n+} şi MX_p^{n+} au dimensiuni apropiate, se va face aproximaţia egalităţii coeficienţilor lor de difuziune. În aceste condiţii, efectul ligandului asupra reducerii ionului metalic se reflectă în modificarea potenţialului de semiundă al undei polarografice înregistrate în prezenţa ligandului, conform relaţiei (6.148):

$$\Delta\varepsilon_{1/2} = \varepsilon_{1/2}^c - \varepsilon_{1/2} = -\frac{b}{n} log\, \beta_p - p\frac{b}{n} log[X] \qquad (6.148)$$

În Fig. 6.41 se prezintă spre exemplificare un set de polarograme care corespund reducerii unui ion metalic în absenţa (curba 1) şi în prezenţa unui ligand (curbele 2 şi 3), la două concentraţii diferite ale acestuia, c_1 şi c_2.

Relaţia (6.148) exprimă o corelaţie liniară între $\Delta\varepsilon_{1/2}$ şi log[X] de forma:

$$\Delta\varepsilon_{1/2} = A + B log[X] \qquad (6.149)$$

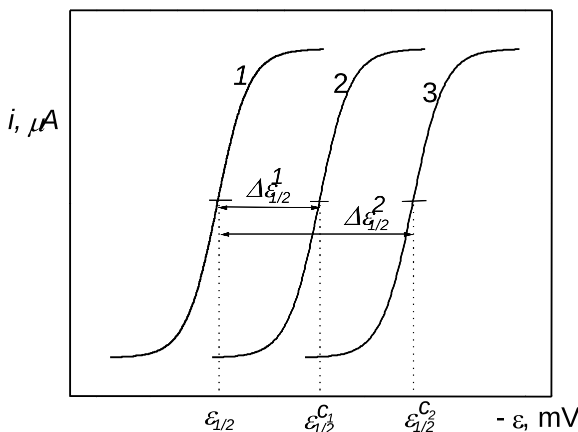


Fig. 6.41: Unde polarografice înregistrate la reducerea unui cation metalic în absenţa (1) şi în prezenţa unui ligand (curbele 2 şi 3), având concentraţia c_1 (2) respectiv c_2 (3), $c_2 > c_1$.

Panta acestei drepte este $-pb/n$, iar ordonata la origine depinde de constanta de formare β_p. Cu ajutorul parametrilor A şi B se calculează raportul de combinare şi constanta de formare cu ajutorul următoarelor relaţii:

$$p = -\frac{Bn}{b} \tag{6.150}$$

$$\beta_p = 10^{-An/b} \tag{6.151}$$

Calculul acestor mărimi pe baza relaţiilor de mai sus presupune cunoaşterea coeficientului n şi implică măsurarea cu precizie a diferenţei $\Delta\varepsilon_{1/2}$. În acest scop se recomandă determinarea potenţialelor de semiundă şi a coeficientului n prin **liniarizarea undelor polarografice**. Astfel, ecuaţia undei polarografice (6.135) se transpune la 25°C în forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{59{,}2}{n} log\left(\frac{\overline{i_d} - \bar{i}}{\bar{i}}\right) \tag{6.152}$$

care exprimă o corelaţie liniară între termenul logaritmic şi ε (exprimat în mV):

$$log\left(\frac{\overline{i_d} - \bar{i}}{\bar{i}}\right) = -\frac{n}{59{,}2}\varepsilon_{1/2} + \frac{n}{59{,}2}\varepsilon \tag{6.153}$$

Curba polarografică liniarizată este curba transpusă în coordonate $log\left(\frac{\overline{i_d} - \bar{i}}{\bar{i}}\right) = f(\varepsilon)$ (Fig. 6.42). În acest mod se determină $\varepsilon_{1/2}$ şi panta atât pentru procesul de reducere a ionului complexat, cât şi a celui necomplexat. n se presupune a fi cunoscut (1, 2 sau 3).

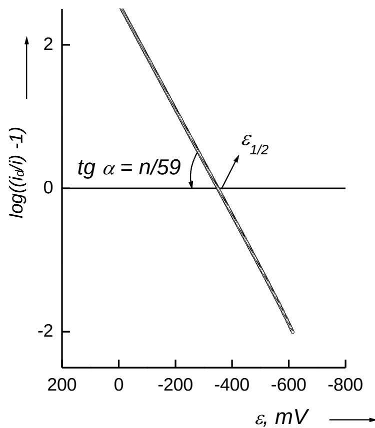


Fig. 6.42: Forma liniarizată a undei polarografice 1 din Fig. 6.41.

Modificarea potenţialului de semiundă prin complexarea ionului metalic are importante aplicaţii practice. Astfel, prin complexare se poate modifica potenţialul de semiundă în scopul eliminării unor interferenţe. De exemplu, în sistemul tampon NH_3-NH_4^+, ionii Ni^{2+} şi Co^{2+} produc două unde polarografice atât de apropiate încât este imposibilă măsurarea precisă a curenţilor limită. Dacă se realizează complexarea selectivă a nichelului cu piridina sau nicotinamida[13], are loc modificarea potenţialului de semiundă numai pentru acest ion, în timp ce potenţialul de semiundă al cobaltului rămâne neschimbat. Astfel, diferenţa între potenţialele de semiundă devine atât de mare încât este posibilă determinarea nichelului în prezenţa unui mare exces de cobalt.

Atunci când se formează complecşi succesivi, se pot determina constantele de formare ale acestora aplicând o metodă de calcul adecvată (de exemplu metoda De Ford - Hume).

b) Reducerea moleculelor sau anionilor anorganici

Numeroşi compuşi anorganici sunt reductibili pe EMP. În această categorie se includ atât molecule neutre (O_2, H_2O_2, SO_2, N_2H_4, NH_2OH) cât şi compuşi ionici (NO_3^-, NO_2^-, BrO_3^-, IO_3^-, $S_2O_4^{2-}$). În unele reacţii electrochimice intervine ionul de hidrogen, ceea ce impune prezenţa unui sistem tampon care să menţină pH-ul constant în zona reacţiei electrochimice.

c) Oxidarea anodică a mercurului

Oxidarea anodică a mercurului prezintă o importanţă specială în cazul metodei polarografice, întrucât electrodul de lucru este format tocmai din mercur. Ca urmare, limita anodică a domeniului de potenţiale accesibile studiului este determinată de reacţia de oxidare a electrodului, care decurge conform reacţiilor:



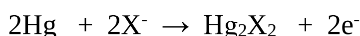
$$2Hg \rightleftarrows Hg_2^{2+} + 2e^-$$



$$Hg_2^{2+} \rightleftarrows 2Hg^{2+} + 2e^-$$

Dacă soluţia conţine substanţe care formează cu ionii de mercur compuşi greu solubili sau combinaţii complexe stabile, oxidarea anodică a mercurului se produce la un potenţial caracteristic, diferit de cel înregistrat în absenţa speciilor respective. Aceasta se exemplifică în Fig. 6.43 prin undele polarografice de oxidare a mercurului în absenţa (curba 1) şi în prezenţa veronalului (curba 2). Veronalul (acidul 5,5'-dietilbarbituric) formează cu ionii de mercur un compus greu solubil iar acest fapt determină modificarea potenţialului de semiundă corespunzător oxidării mercurului. Înălţimea undei anodice, marcată prin i_d în Fig. 6.43, permite determinarea veronalului la concentraţii sub 10^{-4} mol/l.

Pentru a evidenţia efectele reacţiei chimice competitive asupra parametrilor undei anodice a mercurului, se va analiza reacţia anodică în prezenţa anionului X^-, care formează cu ionii de mercur un compus greu solubil de forma Hg_2X_2:



$$2Hg + 2X^- \rightarrow Hg_2X_2 + 2e^-$$

[13] F. G. Bănică, L. I. Doicin, A. Fodor, Ana Ion, *Electroanalysis*, **6** (1994) 1051.

În acest caz concentraţia ionilor mercuroşi la suprafaţa electrodului va fi influenţată de constanta de formare a combinaţiei Hg_2X_2, precum şi de concentraţia anionului X^- din soluţie.

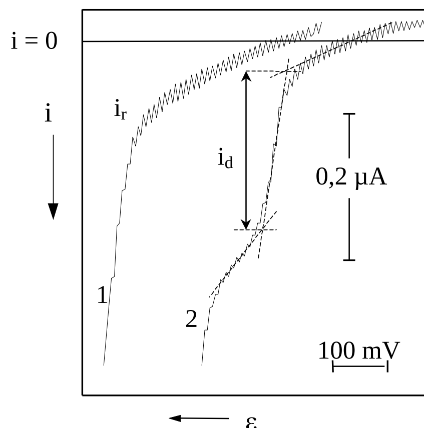


Fig. 6.43: Unda anodică a mercurului în prezenţa veronalului. Curba 1: 0,05 mol/l borax. Curba 2: 0,05 mol/l borax şi $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l veronal. Potenţialul iniţial, - 0,3 V. i_r reprezintă curentul rezidual.

Concentraţia ionilor mercuroşi (Hg_2^{2+}) la suprafaţa electrodului, $c_{Hg,i}$, este dată de ecuaţia lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{2F} ln c_{Hg,i} \tag{6.154}$$

Reacţia de formare a compusului greu solubil Hg_2X_2 are loc la suprafaţa electrodului şi este caracterizată prin produsul de solubilitate K_s, a cărui expresie este:

$$K_s = c_{Hg,i} \cdot \left(c_{X,i}\right)^2 \tag{6.155}$$

Luând în considerare relaţia (6.155), potenţialul electrodului devine:

$$\varepsilon = \varepsilon' - \frac{RT}{F} ln c_{X,i} \tag{6.156}$$

unde

$$\varepsilon' = \varepsilon^o + \frac{RT}{2F} ln K_s . \tag{6.157}$$

Substanţa X^- difuzează din soluţie către suprafaţa electrodului, unde are loc reacţia cu ionii mercuroşi. Conform ecuaţiei Ilkovič (6.101), curentul electrolitic (de oxidare) este funcţie de gradientul de concentraţie:

$$-i_a = \aleph_X \cdot (c_{X,s} - c_{X,i}) \tag{6.158}$$

Conform relaţiei (6.99) curentul-limită de difuziune anodic este:

$$i_{a,d} = -\aleph_X \cdot c_{X,s} \tag{6.159}$$

Ca urmare, relaţia (6.158) devine:

$$i_a = i_{a,d} + \aleph_X \cdot c_{X,i} \tag{6.160}$$

Pe baza relaţiei de mai sus se calculează concentraţia anionului X^- la suprafaţa electrodului ca fiind:

$$c_{X,i} = \frac{i_a - i_{a,d}}{\aleph_X} \tag{6.161}$$

În consecinţă, ecuaţia (6.156) devine:

$$\varepsilon = \varepsilon' - \frac{RT}{F} ln \frac{i_a - i_{a,d}}{\aleph_X} \tag{6.162}$$

Aceata reprezintă ecuaţia undei anodice a mercurului pentru cazul oxidării anodice urmate de formarea unui compus greu solubil. Ecuaţia (6.162) demonstrează faptul că, în prezenţa anionului X^-, care formează cu ionii mercuroşi o combinaţie insolubilă, se înregistrează o undă anodică al cărei curent-limită este proporţional cu concentraţia analitică a substanţei X^-. Se poate demonstra că potenţialul de semiundă al acesteia este dependent de concentraţia speciei X^-.

Efecte similare se produc atunci când proba conţine una din speciile Br^-, I^-, S^{2-}, RSH, HO^-, N_3^-. Potenţialul caracteristic, ε', este determinat de stabilitatea compusului cu mercurul (ecuaţia 6.157), ceea ce permite determinarea simultană a mai multor substanţe de acest fel. Determinarea este perturbată de o cantitate prea mare de compus insolubil format la suprafaţa electrodului. De aceea, este recomandabil să se menţină concentraţia analitului sub 10^{-4} M şi să se adopte metode analitice sensibile (Secţiunea 6.4), adecvate acestui nivel de concentraţie.

Reacţia anodică a mercurului în prezenţa unor liganzi, ca de exemplu CN^-, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SCN^-, EDTA, conduce la formarea de complecşi solubili. Curentul-limită al undei anodice este direct proporţional cu concentraţia ligandului şi permite determinarea acestuia. Potenţialul de semiundă este dependent de constanta de stabilitate a complexului.

d) Reacţii electrochimice ale compuşilor organici

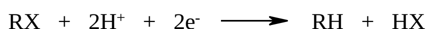
Numeroase grupări funcţionale sunt active din punct de vedere electrochimic. Reactivitatea depinde nu numai de grupele funcţionale, ci şi de structura de ansamblu a moleculei. Aceste proprietăţi îşi găsesc aplicaţii analitice directe, în determinarea cantitativă a compuşilor organici, dar şi în studii pe baza cărora se pot efectua caracterizări structurale. Studiile electroanalitice permit, de asemenea, fundamentarea unor metode de sinteză organică prin metode

electrochimice, utilizând ca electrod de lucru un strat de mercur cu suprafaţă mare.

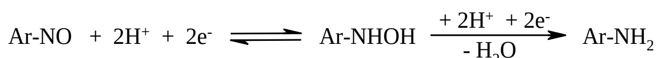
Deoarece solubilitatea în apă a multor compuşi organici este mică, determinările polarografice se efectuează în astfel de cazuri în medii neapoase (DMF, DMSO, acetonitril, alcool) sau parţial apoase.

În continuare se prezintă **reacţiile catodice** caracteristice pentru câteva grupe funcţionale mai importante.

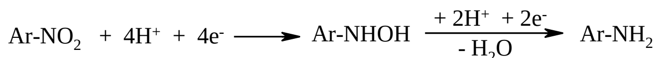
- Derivaţi halogenaţi:



- Nitrozoderivaţi aromatici:



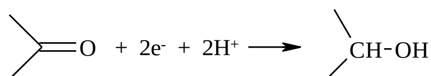
- Nitroderivaţi aromatici:



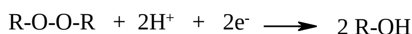
- Azoderivaţi:



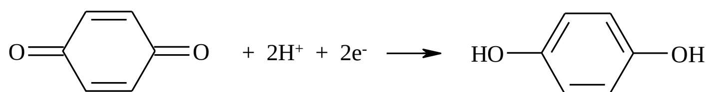
- Compuşi carbonilici:



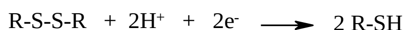
- Peroxizi:



- Chinone:



- Disulfuri:



Se remarcă faptul că ionii de hidrogen participă, aproape fără excepţie, la reacţiile de reducere ale substanţelor organice. De aceea, este necesar ca soluţia să conţină un sistem tampon sau un acid tare, în exces. Pe de altă parte, potenţialul de semiundă depinde de concentraţia ionilor de hidrogen într-un mod

asemănător cu dependenţa potenţialului de semiundă al unui ion metalic de concentraţia ligandului (secţiunea 6.5.1 punctul a)). Ca urmare, potenţialul de semiundă poate fi modificat prin ajustarea pH-ului.

Pentru exemplificarea acestui efect, în Fig. 6.44 se prezentă o serie de unde polarografice înregistrate pentru un nitroderivat aromatic (2,4-di-t-butil-6-metil-5-nitroanilina) la diferite valori ale pH-ului Aşa cum s-a precizat anterior, reducerea nitroderivaţilor implică participarea protonilor. Ca urmare, pe măsură ce pH-ul creşte, undele polarografice se deplasează spre valori mai negative ale potenţialului. Din raportul curenţilor-limită ai undelor polarografice înregistrate în medii cu pH diferit, s-a dedus că reducerea în mediu acid implică participarea a 6 electroni cu formarea derivatului aminic corespunzător, în vreme ce în mediu bazic reducerea implică numai 4 electroni, produsul final fiind derivatul hidroxilaminic.

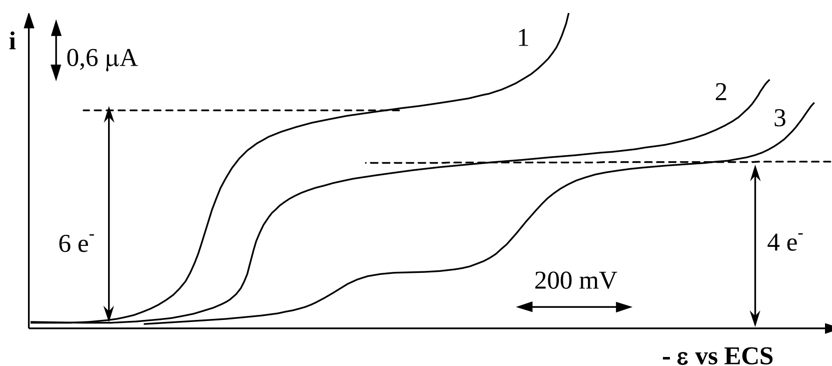


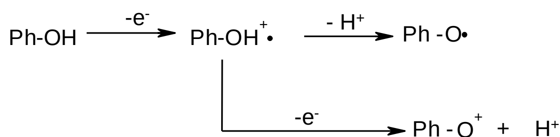
Fig. 6.44: Efectul pH-ului asupra reducerii 2,4-di-t-butil-6-metil-5-nitroanilinei (0,2 mmol/l) în electrolit metanol / tampon Prideaux (1:1). Valoarea pH-ului pentru sistemul tampon este: (1) 2; (2) 7,6; (3) 11,6. Potenţialul iniţial: - 0,400 V[14]. *Adaptat cu permisiunea editurii (Copyright ©1993 Editura Academiei Române).*

Reacţiile anodice au, de asemenea, numeroase aplicaţii, atât pentru determinări directe cât şi pentru a efectua detecţia componenţilor unei probe după separare prin cromatografia de lichide de înaltă performanţă (Secţiunea 6.5.6). Electrozii solizi (Tabelul 6.4), care permit atingerea unor potenţiale pozitive mari, sunt preferabili pentru investigarea proceselor anodice.

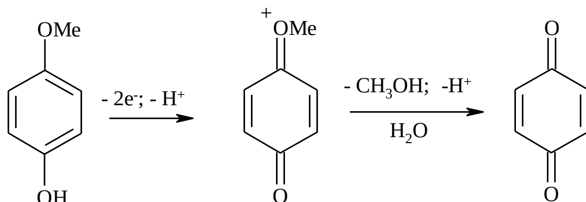
Reacţia anodică primară a unui compus organic conduce, de obicei, la formarea unui produs intermediar foarte reactiv. Acesta reacţionează ulterior cu solventul sau alţi componenţi ai soluţiei, până la formarea unui produs stabil.

Astfel, reacţia anodică a unui derivat fenolic conduce la formarea unui radical-cation. În continuare, acesta poate suferi un proces de deprotonizare sau de oxidare, conform următoarei scheme de reacţie:

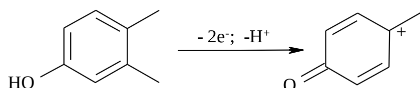
[14] Ana Ion-Carastoian, F. G. Bănică, M. Moraru, *Rev. Roum. Chim.*, **38** (1993) 287.



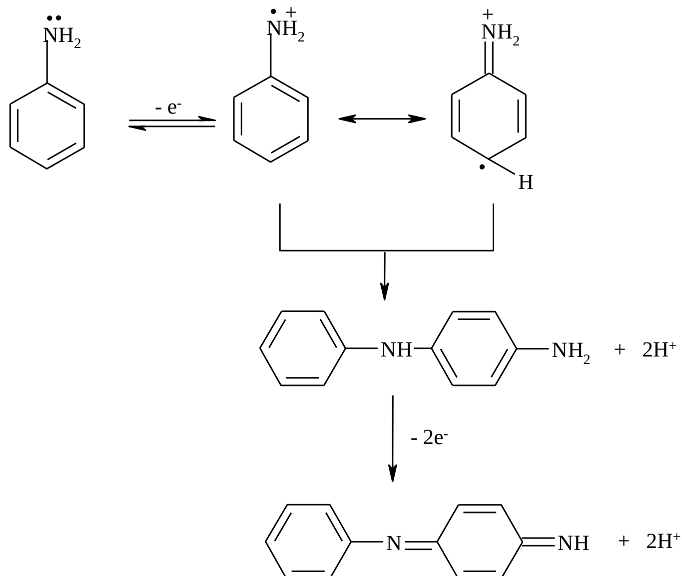
În cazul particular al p-metoxifenolului, produsul primar al reacţiei anodice hidrolizează, cu formare de benzochinonă:



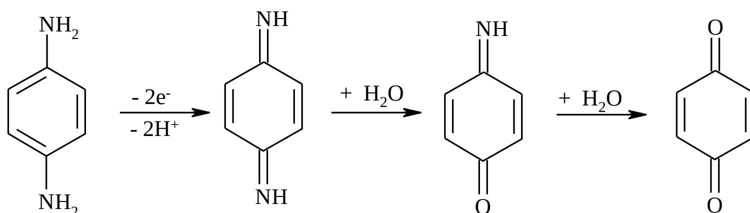
Din categoria compuşilor fenolici se pot menţiona, de asemenea, hormonul estradiol şi alţi hormoni înrudiţi, care reacţionează în etapa primară astfel:



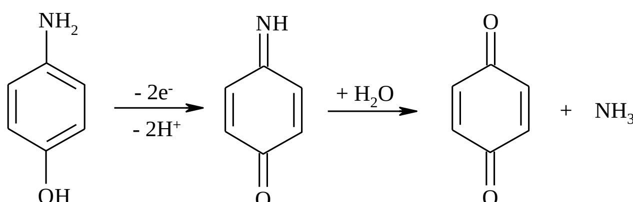
Reacţia anodică a anilinei presupune un transfer monoelectronic cu formarea unui radical-cation (formulat, mai jos, în două stări de rezonanţă). Aceste două forme pot reacţiona prin cuplare, producând p-aminodifenilamină, care este oxidată ulterior prin transfer bielectronic.



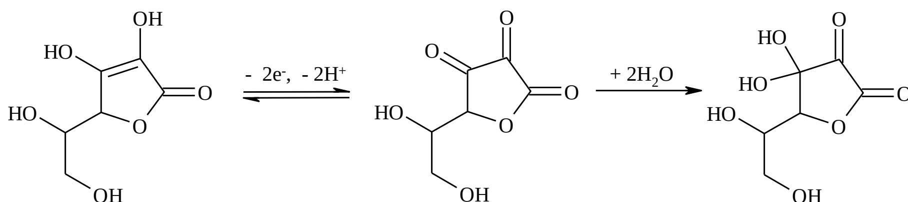
Fenilendiamina poate fi oxidată prin transfer bielectronic, produsul fiind ulterior hidrolizat până la chinonă:



Aminofenolul reacţionează în mod asemănător, după un mecanism de tipul EC (reacţie electrochimică urmată de reacţie chimică):



Acidul ascorbic (vitamina C) suferă un proces de oxidare pe electrod de mercur sau de aur, conform reacţiei:



În general, mecanismul de reacţie pentru oxidarea compuşilor organici este complicat şi nu întotdeauna este posibilă cunoaşterea lui detaliată. Aceasta nu împiedică aplicarea reacţiilor respective în scopuri analitice, parametrii de lucru putând fi optimizaţi pe cale empirică.

Reacţiile electrochimice ale compuşilor organici se utilizează pentru detecţia amperometrică în cromatografia de lichide. Astfel de aplicaţii sunt importante în industria alimentară, farmaceutică şi în analiza clinică. Dintre clasele de compuşi importante, se pot menţiona, în acest sens, compuşii aromatici hidroxilaţi, aminele aromatice, derivaţii indolici, mercaptanii, hormonii estrogeni şi unele vitamine.

e) Electrocataliza în electrochimia analitică[15]

Metodele voltametrice de analiză se bazează, în general, pe reacţii care implică analitul ca donor sau acceptor de electroni în procesul electrochimic.

[15] F. G. Bănică, Ana Ion, *Electrocatalysis-based Kinetic Determinations*, în *Encyclopedia of Analytical Chemistry,* R. A. Meyers (coord.), J. Wiley, New York, 2000, p. 11115 - 11144.

Utilizarea proceselor de electrod cu caracter catalitic permite extinderea considerabilă a domeniului de aplicare a metodelor voltametrice. Astfel, 6-mercaptopurina-9D-ribosa (MPR), care este un medicament pentru tratarea leucemiei, poate fi determinată pe baza efectului catalitic exercitat în procesul de reducere a ionului Ni(II) pe electrozi de mercur (Fig. 6.18)[16]. Notând cu L^- molecula ionizată de MPR, procesul de electrod se poate reprezenta astfel:



$$[NiL]^+ \ + \ 2e^- \ \rightarrow \ Ni(0) \ + \ L^- \qquad (6.163)$$



$$L^- \ + \ Ni^{2+} \ \rightarrow \ [NiL]^+ \qquad (6.164)$$

Ionul de Ni^{2+} hidratat nu este reductibil în zona undei catalitice, aşa că singurul acceptor de electroni în acest proces este complexul NiL^+. După transferul electronic (reacţia (6.163)), complexul se regenerează prin reacţia (6.164) la care participă ionii Ni^{2+} prezenţi în soluţie în exces faţă de catalizator[17]. Un astfel de proces se reprezintă prin simbolul EC', simbolul EC fiind folosit pentru procese în care reacţia chimică conduce la produşi inactivi şi nu are caracter regenerativ. În absenţa reacţiei de regenerare (6.163), curentul i_1 în Fig. 6.18 ar avea o valoare proporţională cu concentraţia complexului NiL^+ în soluţie, adică de circa 100 de ori mai mică decât curentul i_2 (care este proporţional cu concentraţia totală a nichelului). Se evidenţiază astfel o caracteristică generală a proceselor de electrod catalitice, anume amplificarea considerabilă a curentului-limită corespunzător catalizatorului.

Reacţiile (6.163) – (6.164) permit determinarea MPR prin diverse metode voltametrice: polarografia în curent continuu, puls-polarografia diferenţială sau voltametria cu pre-concentrare. Ultima metodă este cea mai sensibilă (limita de detecţie 0,7 nmol/l) şi presupune pre-concentrarea MPR pe electrodul de mercur staţionar la un potenţial de circa –0,3 V *vs* ECS, urmată de un baleiaj catodic de potenţial, în cursul căruia se înregistrează curentul catalitic. Numeroşi alţi compuşi organici cu proprietăţi complexante pot fi determinaţi pe această cale[18].

Reducerea catalitică a ionilor de hidrogen reprezintă un alt proces electrochimic cu aplicaţii importante în chimia analitică[19]. Astfel, unda catalitică, datorată unor compuşi organici cu funcţiuni bazice, poartă denumirea de unda pre-sodiu. Unii complecşi ai Ni^{2+}, Co^{2+} şi ai unor metale platinice manifestă, de asemenea, proprietăţi catalitice în reacţia de reducere a hidrogenului, ceea ce permite determinarea ligandului sau a ionului metalic respectiv. Un caz tipic îl reprezintă reducerea catalitică a hidrogenului la pH 8 – 9, în prezenţa unui

[16] Ana Ion, *Teză de Doctorat*, Universitatea Politehnica din Bucureşti, 1997.

[17] Ana Ion, F. G. Bănică, C. Luca, *Electroanalysis,* **9** (1997) 945.

[18] F. G. Bănică, J. C. Moreira, A. G. Fogg, *Analyst,* **119** (1994) 309; F. G. Bănică, A. G. Fogg, J. C. Moreira, *Analyst,* **119** (1994) 2343; F. G. Bănică, L. I. Doicin, A. Fodor, Ana Ion, *Electroanalysis,* **6** (1994) 1051; F. G. Bănică, A. G. Fogg, J. C. Moreira, *Talanta,* **42** (1995) 227; Ana Ion, F. G. Bănică, A. G. Fogg, H. Kozlowski, *Electroanalysis,* **8** (1996) 40; F. G. Bănică, A. G. Fogg, Ana Ion, J. C. Moreira, *Analyt. Lett.,* **29** (1996) 1415; A. G. Fogg, R. Ismail, R. Ahmad, F. G. Bănică, *Analyst,* 121 (1996) 1877; A. G. Fogg, R. Ismail, R. Ahmad, F. G. Bănică, *Talanta,* **44** (1997) 491 ; A. G. Fogg, R. Ismail, A. Rahim, A. M. Yusoff, R. Ahmad, F. G. Bănică, *Talanta,* **44** (1997) 497.

[19] A. Căluşaru, *J. Electroanal. Chem.,* **15** (1967) 269.

complex al cobaltului cu cisteina sau proteine care conţin acest aminoacid (unda Brdička). Integrate în procedurile voltametriei cu pre-concentrare cu detecţie catodică, procesele catalitice de acest fel permit atingerea unei limite de detecţie de ordinul 10^{-10} mol/l. S-a demonstrat recent[20] că, în acest fel, se poate determina ionul sulfură (S^{2-}). În acelaşi fel se pot determina unii compuşi organici cu sulf, care se descompun cu formare de S^{2-} în decursul procesului de pre-concentrare pe electrodul de mercur[21] (Fig. 6.45).

La pH în jur de 7 şi în prezenţa ionului Ni^{2+}, cisteina şi compuşii înrudiţi generează pre-unda catalitică a hidrogenului, cu potenţialul de semiundă cuprins între –1,1 şi –1,3 V *vs* ECS[22]. Acest proces prezintă specificitate pentru compuşii de tip α-aminotiol şi, totodată, prezintă analogii interesante cu reacţiile redox ale hidrogenului catalizate de anumite enzime din clasa hidrogenazelor.

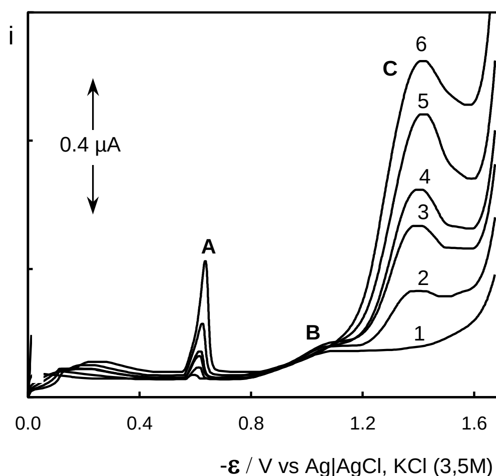


Fig. 6.45: Reducerea catalitică a hidrogenului (picul C) în voltametria catodică cu pre-concentrare a tioureii (0,5 µmol/l), în prezenţa Co^{2+} (10^{-5} mol/l) pe electrodul-picătură de mercur suspendată. Timpul de pre-concentrare, în s (la 0,0 V): 1) 0; 2) 10; 3) 20; 4) 30; 5) 50; 6) 100. Detecţie prin voltametrie cu variaţie liniară a potenţialului, v = 50 mV/s. Tiourea se descompune în decursul etapei de pre-concentrare, producând Hg_2S şi CoS. Picul A corespunde reducerii mercurului din Hg_2S iar reducerea ionilor de hidrogen în zona picului C este catalizată de CoS[22b]. *Adaptat cu permisiunea editurii (Copyright ©2001, The Royal Society of Chemistry).*

[20] a) F. G. Bănică, N. Spătaru, T. Spătaru, *Electroanalysis,* **9** (1997) 1341; b) F. G. Bănică, N. Spătaru, T. Spătaru, *Rev. Roum. Chim.,* **43** (1998) 77.

[21] a) F. G. Bănică, N. Spătaru, *Talanta,* **44** (1999) 491; b) N. Spătaru, F. G. Bănică, *Analyst,* **126** (2001) 1907.

[22] A. Căluşaru, V. Voicu, *J. Electroanal. Chem.,* **43** (1973) 257; A. Căluşaru, F. G. Bănică, *J. Electroanal. Chem.,* **47** (1973) 190; F. G. Bănică, A. Căluşaru, *J. Electroanal. Chem.,* **145** (1983) 389; **158** (1983) 47; F. G. Bănică, *Bull. Soc. Chim. Fr.,* **128** (1991) 697; Ana Ion, F. G. Bănică, C. Luca, *Collect. Czech. Chem. Commun.,* **63** (1998) 187; F. G. Bănică, Ana Ion, *Collect. Czech. Chem. Commun.,* **63** (1998) 995; F. G. Bănică, Ana Ion, *Collect. Czech. Chem. Commun.,* **65** (2000) 995.

Cataliza de tip redox reprezintă o altă clasă de procese cu numeroase aplicaţii în electrochimia analitică. Conform schemei (6.165) – (6.167), cuplul redox A/B funcţionează ca un mediator în transferul de electroni către substratul C (reacţia (6.166)), a cărui reducere directă, conform reacţiei (6.167), se desfăşoară cu supratensiune foarte mare. În plus, trebuie satisfacută condiţia $\varepsilon^{o}_{C/D} > \varepsilon^{o}_{A/B}$, ceea ce permite regenerarea formei A:



$$A + e^- \rightarrow B \qquad (6.165)$$



$$B + C \rightarrow A + D \qquad (6.166)$$



$$C + e^- \rightarrow D \qquad (6.167)$$

Numeroase metale tranziţionale (Fe, Co, Cr, Mo, W, Ti, V, U, Ru, Os) sub formă de combinaţii coordinative, pot funcţiona drept catalizatori, în timp ce acceptorul de electroni (specia C în schema de mai sus) poate fi H_2O_2, NH_2OH, ClO_3^-, BrO_3^-, NO_3^-. Metalele menţionate se pot determina astfel cu o sensibilitate foarte bună, îndeosebi atunci când procesul catalitic este precedat de pre-concentrarea adsorptivă pe un electrod staţionar.

Dacă se urmăreşte determinarea substratului pe baza unui proces catalitic, este avantajos să se realizeze un senzor sub formă de electrod modificat, conţinând catalizatorul în stratul superficial. În acest fel, catalizatorul este accesibil pentru schimbul de electroni cu suportul conductor şi, totodată, cu analitul prezent în soluţie (Fig. 6.46). Catalizatorul poate fi un compus sintetic sau o enzimă din clasa oxidazelor. În al doilea caz, rezultă un biosenzor amperometric, cel mai cunoscut exemplu de acest fel fiind senzorul amperometric pentru glucoză (prezentat în Secţiunea 6.5.5).

În concluzie, procesele electrochimice de tip catalitic se remarcă prin sensibilitate şi rezoluţie superioare în comparaţie cu procesele de electrod simple. În plus, atunci când tehnica de investigare se bazează pe un proces cu pre-concentrare, se pot dezvolta metode analitice extrem de sensibile, cu limite de detecţie de ordinul ppb (µg/l), sau chiar ppt (ng/l).

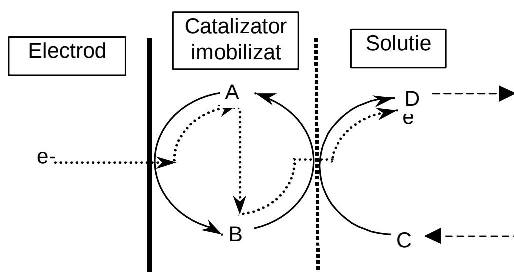


Fig. 6.46: Reprezentarea schematică a unui proces catalitic de tip redox cu catalizator imobilizat (electrod modificat).

6.5.2. Aplicaţii analitice directe

Aplicaţiile analitice directe ale metodelor voltametrice au la bază o funcţie de etalonare exprimată prin corelaţia dintre curentul-limită şi concentraţia analitului:

$$i = const.\cdot c \qquad (6.168)$$

În cazul particular al metodei polarografiei clasice, această funcţie de etalonare este reprezentată de relaţia Ilkovič (în forma relaţiei (6.96) pentru un proces catodic, respectiv (6.99) pentru un proces anodic).

Constanta din relaţia (6.168) se poate determina numai după o etalonare prealabilă. În Fig. 6.47 (a) se prezintă o serie de polarograme înregistrate pentru un set de soluţii etalon. Polarogramele sunt prezentate într-o formă simplificată, obţinută prin eliminarea oscilaţiile tipice înregistrărilor polarografice prin polarografia clasică. Dreapta de etalonare (Fig. 6.47 (b)) se prezintă în coordonate curent-limită de difuziune mediu funcţie de concentraţia speciei electroactive în soluţia etalon respectivă.

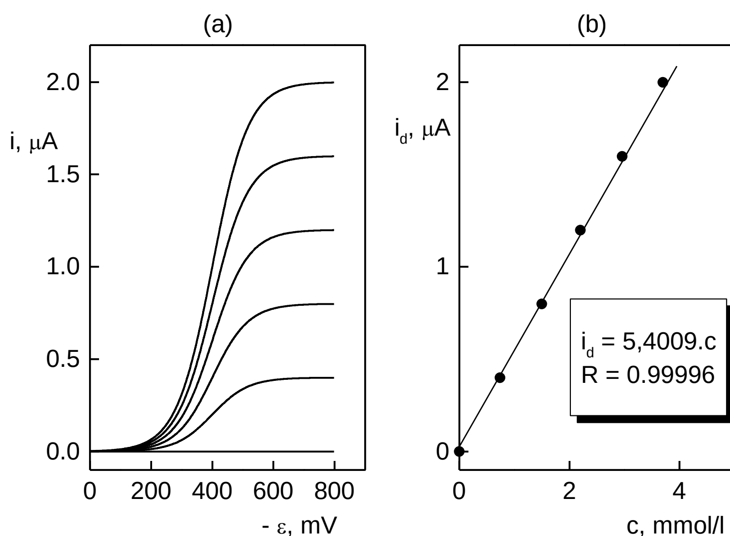


Fig. 6.47: Unde polarografice pentru un set de soluţii etalon (a) şi dreapta de calibrare corespunzătoare (b).

Metoda dreptei de etalonare necesită prepararea de soluţii etalon având compoziţie chimică apropiată de cea a probelor. La concentraţii relativ mari ale analitului, această condiţie nu este critică, deoarece proba se poate dilua suficient de mult pentru ca efectele matricei să fie neglijabile. Influenţa matricei poate fi semnificativă în domeniul concentraţiilor foarte mici. În astfel de condiţii, se poate recurge la **metoda adaosurilor**, aşa cum se demonstrează în Fig. 6.48

pentru cazul determinării urmelor de Ni^{2+} dintr-o sare de cobalt de puritate analitică.

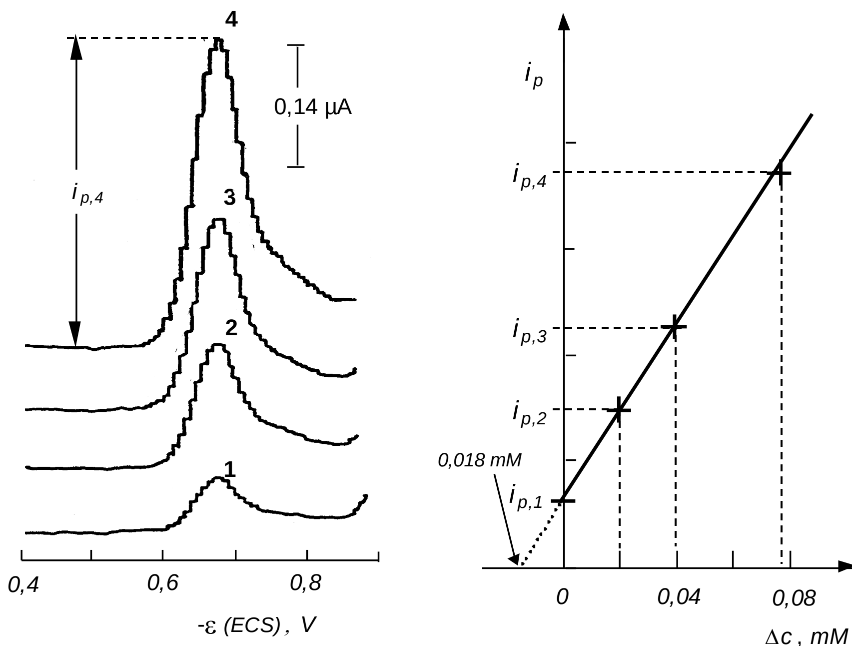


Fig. 6.48: Determinarea urmelor de nichel din sulfatul de cobalt *p.a.* (1 mM) prin puls-polarografia diferenţială - metoda adaosurilor. Electrolit-suport: tampon acetat (pH 4,6) + 10 mM nicotinamida. Ni(II) adaugat, mM: (1) 0; (2) 0,02; (3) 0,04; (4) 0.075. Concentraţia determinată: 0,018 mM. *Adaptat cu permisiune după F. G. Bănică, L. I. Doicin, A. Fodor, A. Ion, Electroanalysis, **6** (1994) 1051 (Copyright ©1994 Wiley-VCH).*

Determinarea simultană a două substanţe prin voltametria cu pre-concentrare este ilustrată de Fig. 6.49. Cele două substanţe (cisteina şi N-acetilcisteina) conţin gruparea -SH şi pot forma, în principiu, săruri greu solubile în etapa de pre-concentrare pe electrodul de mercur static. Reducerea ionului de mercur în aceste săruri produce un pic catodic comun, ceea ce nu permite determinarea fiecărei substanţe în astfel de condiţii. Situaţia se schimbă dacă se adaugă Ni^{2+} în exces. Acesta formează cu cisteina un complex chelat foarte stabil, ceea ce împiedică formarea cisteinatului de mercur. Ca urmare, numai N-acetilcisteina formează o sare de mercur în etapa de pre-concentrare, detecţia realizându-se prin reducerea ionilor de mercur în sarea greu solubilă (Fig. 6.49, picul A). Pre-concentrarea cisteinei se produce prin adsorbţia complexului cu nichel iar detecţia, prin efectul catalitic al cisteinei asupra reducerii ionilor de Ni^{2+} prezenţi în exces (Fig. 6.49, picul B).

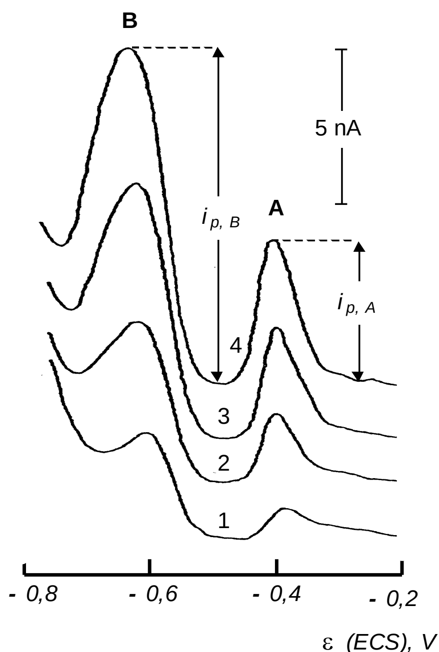


Fig. 6.49 Determinarea simultană a cisteinei (picul B) şi N-acetilcisteinei (picul A) prin voltametrie cu pre-concentrare pe un electrod staţionar de mercur, în prezenţa Ni(II) (0,5 mM), la pH 7. Pre-concentrare la -0,2 V timp de 2 min, urmată de baleiaj catodic şi înregistrarea curentului prin voltametria diferenţială cu impulsuri. (1) Proba. (2- 4) Proba + adaosuri de cisteină (respectiv, 20, 40 şi 60 nM) şi acetil-cisteina (respectiv, 15, 35 şi 55 nM). Concentraţii determinate: 22 nM cisteină; 11 nM acetilcisteină.

6.5.3. Aplicaţii analitice indirecte

Metodele voltametrice de analiză se pot utiliza pentru determinări analitice indirecte, numite **titrări amperometrice**. În astfel de titrări se înregistrează variaţia curentului-limită, produsă de adaosul reactivului de titrare, în funcţie de volumul de titrant adăugat. Rezultă astfel curba de titrare, pe baza căreia se determină volumul de echivalenţă, aşa cum s-a prezentat în Capitolul 2, Secţiunea 2.1.2. Celulele voltametrice utilizate în titrări amperometrice se pot realiza după unul din modelele următoare:

1) Celulă cu un singur electrod polarizabil, cel de-al doilea electrod fiind un electrod nepolarizabil.

2) Celulă cu doi electrozi polarizabili (în titrarea biamperometrică).

6.5.3.1. Titrarea amperometrică cu un singur electrod polarizabil

Metoda se bazează pe măsurarea, în diverse momente ale titrării, a curentului înregistrat la un potenţial constant, situat în zona curentului-limită.

Electrodul de lucru poate fi electrodul de mercur picurător sau un electrod solid (Pt, Au, C). Dacă se utilizează un electrod solid, regimul staţionar de difuziune se asigură lucrând în regim hidrodinamic. Acesta se poate obţine prin agitarea uniformă a soluţiei aflate în contact cu un electrod fix, prin rotirea cu viteză mare, constantă, a electrodului sau prin curgerea soluţiei analitului printr-un tub în care se află montat electrodul de lucru (mai multe detalii în găsesc în Secţiunea 6.5.6).

Reacţia de titrare se alege astfel încât, la un potenţial anume ales, una dintre speciile participante la reacţia de titrare să fie electrochimic activă. Prin modificarea concentraţiei speciei electroactive implicate în reacţia de titrare se produc variaţii în mărimea curentului electrolitic. Astfel de situaţii sunt tipice pentru reacţiile de precipitare sau de complexare a ionilor metalici activi electrochimic, deoarece conduc la produşi de reacţie inactivi electrochimic (compuşi greu solubili sau combinaţii complexe stabile). În felul acesta, se pot determina diverşi ioni metalici prin titrare amperometrică cu EDTA (un agent de complexare) sau cu reactivi organici de tipul 8-hidroxichinolina, dimetilglioxima, cupferona (agenţi de precipitare). De asemenea, se pot determina prin titrare amperometrică anioni, cum ar fi Cl^-, SO_4^{-2} prin precipitarea cu un reactiv adecvat, anume $AgNO_3$, respectiv $Pb(NO_3)_2$. În acest caz, se măsoară curentul-limită al ionului adăugat ca reactiv de titrare.

Curba de titrare se prezintă în coordonate curent-limită funcţie de volumul de titrant adăugat. Forma curbei de titrare este determinată de specia electroactivă care generează curentul electrolitic (analitul, reactivul de titrare sau unul din produşii reacţiei de titrare), aşa cum rezultă şi din setul de curbe prezentat în Fig. 6.50.

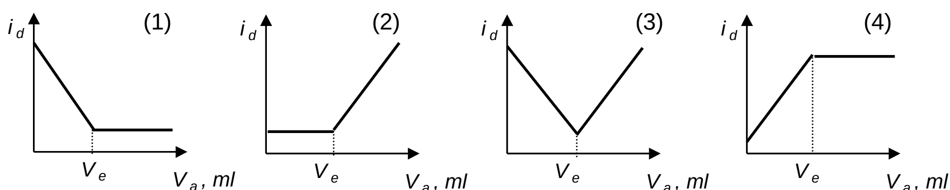
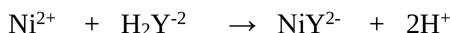


Fig. 6.50 Curbe de titrare amperometrică. Curentul electrolitic măsurat corespunde transformării electrolitice a: (1) analitului; (2) titrantului; (3) analitului şi titrantului; (4) produsului de reacţie.

De exemplu, pentru determinarea ionului Ni^{2+} se poate alege metoda titrării amperometrice utilizând o celulă formată din electrodul de mercur picurător şi un electrod de referinţă. Metoda se bazează pe faptul că, în sistemul tampon amoniac - clorură de amoniu, ionul Ni^{2+} generează o undă polarografică de reducere, având potenţialul de semiundă situat la aproximativ -0,97 V faţă de electrodul de calomel saturat. Prin reacţie cu EDTA, ionul Ni^{2+} formează o combinaţie complexă stabilă (log β = 18,6), care este inactivă din punct de vedere electrochimic,:



$$Ni^{2+} + H_2Y^{-2} \rightarrow NiY^{2-} + 2H^+$$

Această reacţie poate fi utilizată pentru titrarea ionului Ni^{2+} prin metoda amperometrică. Semnalul analitic este curentul-limită de difuziune al undei de reducere a ionului Ni^{2+}, măsurat la un potenţial constant (de exemplu –1,2 V *vs.* ECS). Pe măsura ce creşte conţinutul de EDTA în proba de Ni^{2+}, se observă micşorarea progresivă a curentului-limită până la anulare, singurul semnal înregistrat în aceste condiţii extreme fiind curentul rezidual. Această micşorare a curentului de reducere a ionului Ni^{2+} este proporţională cu concentraţia combinaţiei complexe formate şi, deci, cu concentraţia EDTA adăugată. Atunci când ligandul s-a adăugat în probă într-o cantitate stoechiometrică, se înregistrează transformarea cantitativă a Ni^{2+} în combinaţie complexă cu EDTA prin dispariţia undei de reducere a Ni^{2+}. Acest moment corespunde punctului de echivalenţă. Adaosul de EDTA continuă şi după acest moment pentru a defini ambele ramuri ale curbei de titrare.

Dacă se reprezintă grafic dependenţa curentului-limită de reducere a Ni^{2+} (*i,* în μA) de volumul de soluţie standard de EDTA adăugat (*V*, în ml) se obţine o curbă de titrare amperometrică, având forma din Fig. 6.51, similară celei din Fig. 6.50 (1). Curba de titrare prezintă două ramuri, care corespund unor domenii distincte din desfăşurarea reacţiei de titrare, după cum urmează:

- Ramura descendentă, care se înregistrează pe parcursul titrării Ni^{2+} cu EDTA.
- Ramura orizontală, care corespunde adaosului de reactiv de titrare în exces faţă de cantitatea stoechiometric necesară transformării Ni^{2+} în complex cu EDTA.

Se observă prezenţa unui punct caracteristic pe curba de titrare, care este dat de intersecţia celor două porţiuni liniare. Acest punct marchează punctul final al reacţiei de titrare (punctul de echivalenţă). Luând în considerare stoechiometria complexului (1:1), cunoscând volumul de reactiv de titrare consumat în reacţia de titrare (V_e, în ml) şi concentraţia exactă a soluţiei reactivului de titrare (c_T, în mol/l), se poate calcula cantitatea de nichel (în grame) din proba necunoscută, utilizând relaţia de calcul (2.18).

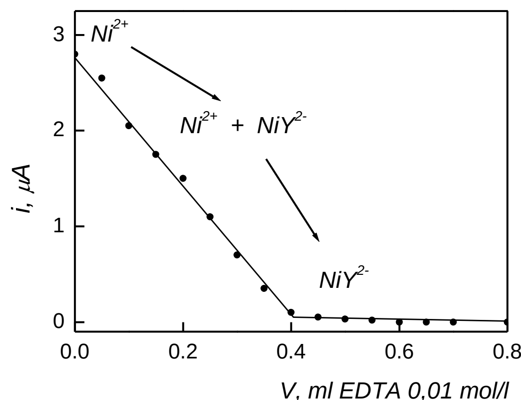


Fig. 6.51: Curba de titrare amperometrică a Ni^{2+} cu o soluţie de EDTA 0,01 mol/l în tampon amoniac-clorură de amoniu.

În Fig. 6.52 se prezintă o curbă de titrare bazată pe măsurarea unui semnal tensametric. Astfel, ionul tetrafenil borat (TFB) produce un semnal tensametric cu potenţialul caracteristic de - 0,95 V *vs.* ECS (Fig. 6.52 (A), curba 2). Înălţimea acestuia (i_p) este, într-un domeniu limitat de concentraţie a TFB, direct proporţională cu concentraţia acestuia. Prin reacţia TFB cu K^+, rezultă un compus greu solubil şi această reacţie poate fi monitorizată prin măsurarea semnalului tensametric corespunzător al TFB. Pe baza acestor principii, s-a propus o metodă pentru determinarea potasiului prin titrare inversă[23]. Un exces de TFB se adaugă probei iar cantitatea rămasă după reacţie se determină prin titrare cu o soluţie standard de K^+ (Fig. 6.52 (B)). Fig. 6.52 (B) prezintă atât date experimentale (curba 1), cât şi date calculate pe baza produsului de solubilitate al tetrafenilboratului de potasiu (curba 2). Cele două seturi de date concordă foarte bine.

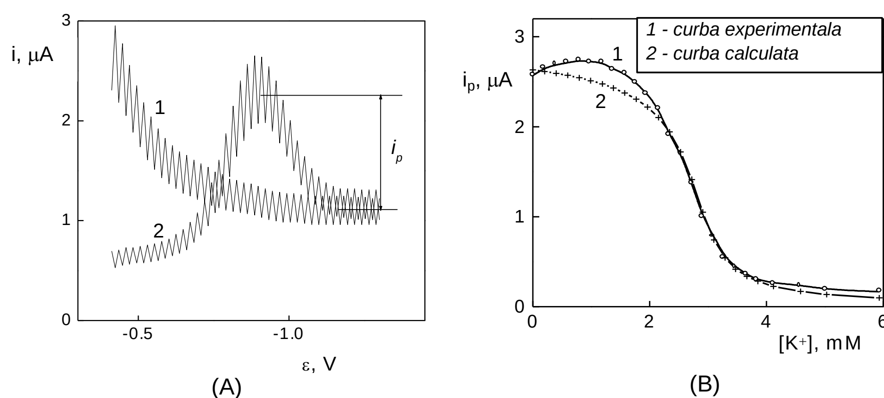


Fig. 6.52: Titrarea tensametrică a TFB cu ionul K^+ în tampon acetat. (A) Polarograme în curent alternativ în absenţa (1) sau în prezenţa TFB (0,2 mM). (B) Curbe de titrare a TFB (3,2 mM) cu KCl în tampon acetat, pH 4,8: (1) curba experimentală; (2) date calculate[23a].

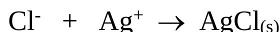
6.5.3.2. Titrarea amperometrică cu doi electrozi polarizabili

Sistemul de titrare cu doi electrozi identici prezintă avantajul simplităţii, motiv pentru care acest sistem de analiză este aplicat în determinări analitice de rutină. De asemenea, acest sistem se utilizează pentru determinarea punctului final în titrările coulometrice (Capitolul 7).

Un exemplu în acest sens îl constituie determinarea anionului Cl^- din ser sanguin, din extracte de ţesuturi, din pesticide sau produse alimentare. Reactivul de titrare este ionul Ag^+, generat prin reacţia anodică a argintului la suprafaţa unui anod din argint metalic. Sistemul indicator este constituit din doi electrozi

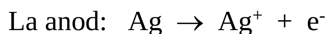
[23] a) Ana Ion, M. B. Costache, I. V. Grecu, şi F. G. Bănică, "Tensammetric determination of potassium ion in mineral water", *12th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering*, Editura Printech, Bucureşti, 2001, p. 30-35; b) *Electroanalysis*, 15 (2003) 1415.

identici din Ag, între care se aplică o diferenţă de potenţial de circa 100 mV. Reacţia de titrare este:

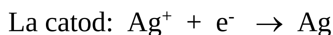


$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl_{(s)}$

Reacţiile de electrod la electrozii indicatori pot decurge, în principiu, astfel:



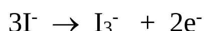
La anod: $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$



La catod: $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$

Curentul electrolitic, care circulă între cei doi electrozi indicatori, are o valoare nenulă numai dacă ambele reacţii de mai sus sunt posibile. Până la echivalenţă însă, în soluţie nu există specii reductibile deoarece reactivul de titrare - ionul Ag^+ - este eliminat din soluţie prin reacţie cu analitul, Cl^-. Ca urmare, desfăşurarea reacţiei catodice este imposibilă şi curentul are o valoare nulă. După echivalenţă, excesul de ioni Ag^+ permite desfăşurarea reacţiei catodice, reacţia anodică fiind, în continuare posibilă. Ca urmare, după punctul de echivalenţă se înregistrează un curent nenul, proporţional cu concentraţia excesului de reactiv, iar curba de titrare are forma curbei (2) din Fig. 6.50.

Atunci când unul din cuplurile redox implicate în desfăşurarea reacţiei de titrare este ireversibil (de exemplu $S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}$), metoda de titrare poartă numele de "dead-stop end point". De exemplu, pentru determinarea iodului (ca I_3^-, în prezenţa unui exces de I^-, adăugat sub formă de KI) prin titrare biamperometrică cu tiosulfat, se constituie un sistem indicator format din 2 electrozi de Pt identici, între care se aplică o diferenţă de potenţial de circa 100 mV. Înainte de punctul de echivalenţă, curentul este nenul, deoarece soluţia conţine cuplul redox reversibil I^-/I_3^-. Reacţia anodică este:



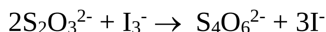
$3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$

iar reacţia catodică este:



$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$

în timp ce reacţia de titrare se desfăşoara astfel:



$2S_2O_3^{2-} + I_3^- \rightarrow S_4O_6^{2-} + 3I^-$

La echivalenţă, soluţia nu mai conţine specia I_3^- iar ionul $S_4O_6^{2-}$ este foarte stabil şi nu poate fi redus electrochimic. Ca urmare, în sistem nu este posibilă nici o reacţie catodică şi curentul devine nul.

Această metodă se poate utiliza pentru determinarea punctului de echivalenţă în orice metodă de titrare iodometrică. O astfel de metodă se bazează pe reacţia analitului (un oxidant) cu un exces de I^-, formându-se I_3^-, care este titrat apoi cu o soluţie standard de tiosulfat de sodiu.

6.5.4. Electrozi modificaţi chimic

Desfăşurarea unui proces electrochimic depinde, în mare măsură, de proprietăţile fizice şi chimice ale materialului din care este confecţionat electrodul de lucru. Din acest punct de vedere, cele câteva metale (Hg, Au, Pt, Ag) sau materiale pe bază de grafit, utilizate în mod curent în electrochimia analitică, prezintă posibilităţi de variaţie destul de limitate. Acest fapt a stimulat dezvoltarea de electrozi având structura moleculară a suprafeţei modificată astfel încât să satisfacă anumite cerinţe bine determinate. Un electrod modificat poate îndeplini una (sau mai multe) din următoarele funcţiuni:

- Pre-concentrarea selectivă a analitului în stratul superficial, în vederea determinării prin metode electrochimice cu redizolvare.
- Cataliza reacţiei electrochimice, în vederea determinării unor substanţe caracterizate prin procese de electrod lente la suprafaţa electrodului nemodificat.
- Detecţia unor specii ionice inactive, capabile de a funcţiona drept contraioni în procesul de transport al electronilor prin film.
- Permeabilitate selectivă a stratului superficial, în vederea eliminării unor interferenţe.

Stratul superficial de modificator poate fi format prin adsorbţie ireversibilă din soluţie, prin evaporarea solventului dintr-o soluţie de modificator depusă pe suprafaţa electrodului sau prin legarea covalentă a modificatorului de anumite grupe reactive, prezente pe suprafaţa electrodului. Filmele preparate în acest fel au grosimea de ordinul de mărime a moleculei componente.

Pelicule superficiale cu grosime mai mare se pot prepara prin depunerea evaporativă de polimeri preformaţi sau prin polimerizare indusă electrochimic, direct pe suprafaţa electrodului. În funcţie de scopul propus, filmul polimeric poate conţine grupări ionice, grupe cu proprietăţi complexante sau grupări cu funcţiuni redox. O categorie aparte o constituie filmele formate din conductori organici, aceştia fiind polimeri cu sisteme de orbitali π delocalizaţi (polianilina, polipirolul, poliacetilena).

Peliculele de natură anorganică prezintă avantajul unei bune stabilităţi chimice. Electrozii modificaţi cu ftalocianine, porfirine, Albastru de Prusia sau analogi ai acestuia, prezintă proprietăţi electrocatalitice, pe când electrozii modificaţi cu zeoliţi sau alţi schimbători de ioni anorganici pot realiza detecţia selectivă a analitului pe baza formei sau dimensiunii moleculare a acestuia.

O categorie aparte o constituie electrozii cu structură compozită (de exemplu, electrodul din pastă de grafit), având în compoziţie un modificator cu funcţie bine determinată (schimb ionic, complexare sau electrocataliză). Principalul avantaj al acestora constă în simplitatea procedeelor de preparare şi regenerare.

De o importanţă practică deosebită s-au dovedit a fi electrozii modificaţi cu compuşi de origine biologică, îndeosebi enzime. Astfel de electrozi permit fabricarea de senzori cu grad foarte avansat de specificitate, cel mai cunoscut fiind senzorul amperometric pentru glucoză, prezentat în secţiunea următoare.

Electrozii modificaţi permit studierea reacţiei electrochimice a unei substanţe imobilizate pe suprafaţa electrodului. Dacă substanţa respectivă nu este prezentă în soluţie, procesul de electrod este independent de fenomenele de transport, de unde rezultă o serie de aspecte particulare. Astfel, în cazul unui proces reversibil curba i - ε prezintă două maxime simetrice, corespunzătoare

reducerii şi, respectiv, oxidării. Ambele maxime sunt situate la acelaşi potenţial, egal cu potenţialul standard. Lărgimea picului la semiînălţime este 90,6/n mV. Curentul picului este direct proporţional cu cantitatea de reactant imobilizat pe suprafaţa electrodului. În cazul voltametriei cu variaţie liniară a potenţialului, curentul picului este direct proporţional cu v, spre deosebire de cazul unui proces controlat de difuziune, pentru care curentul este proporţional cu $v^{1/2}$.

În general, curba i - ε pentru procese localizate în stratul superficial prezintă abateri de la forma ideală. Pentru exemplificare, se prezintă reacţiile cuplului Cu^{2+} / Cu^{+}, imobilizat la suprafaţa unui electrod de aur modificat (prin chemisorbţie) cu cisteină (Fig. 6.53). Gruparea tiolică a cisteinei reacţionează în mod spontan cu aurul, formând legături Au - S de tip covalent, extrem de stabile[24]. Se creează astfel un strat superficial (numit strat autoasamblat), care poate lega ionii de Cu^{2+} prin intermediul grupelor $-NH_2$ şi $-COO^-$ ale cisteinei. Ionii de cupru pot fi detectaţi prin voltametrie ciclică, folosind drept electrolit o soluţie care conţine doar electrolitul indiferent. Se remarcă pe ramura directă un pic catodic, 1, datorat reducerii ionului Cu^{2+}. Ramura anodică prezintă un pic, 2, produs de oxidarea ionului Cu^{+}, format în cursul etapei anodice. Cele două picuri au lărgimi mult mai mari decât valoarea teoretică, iar potenţialele de maxim sunt diferite. Totuşi, curentul de maxim este direct proporţional cu v, în concordanţă cu previziunile teoretice.

Abaterile acestui sistem de la comportarea ideală pot avea cauze multiple, cum ar fi existenţa mai multor stări de complexare pentru ionii de cupru şi influenţa sarcinii cuprului asupra tăriei legăturii metal - ligand.

Un electrod de aur modificat prin adsorbţia cisteinei poate fi utilizat pentru pre-concentrarea cuprului în vederea determinării lui, la nivel de urme, prin voltametrie inversă.

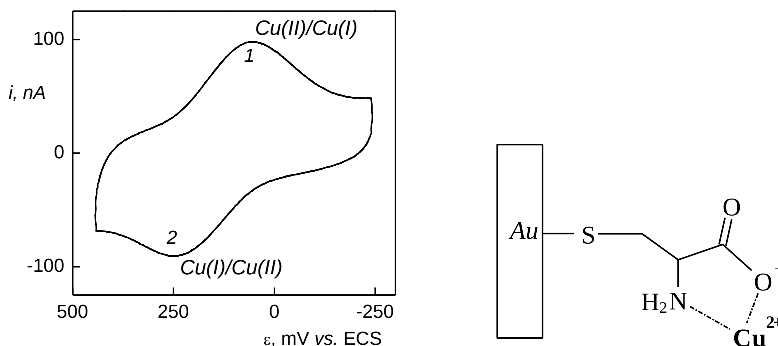


Fig. 6.53: Reacţia Cu^{2+} pe electrod de aur modificat cu cisteină în KNO_3 0,1 M. Viteza de baleiaj 100 mV/sec[25].

[24] Ana Ion, F. G. Bănică, *J. Solid State Electrochem.*, **5** (2001) 431.

[25] Ana Ion, F. G. Bănică, Cysteine and its derivatives as chemisorbed layers on the gold electrode surface, *New Directions in Electroanalysis*, Salford, Marea Britanie, 2001, P8.

6.5.5. Senzori voltametrici

Senzorii voltametrici sunt celule voltametrice complete, fiind uneori impropriu denumiţi electrozi. Unul dintre senzorii voltametrici cu largi aplicaţii practice este senzorul Clark pentru determinarea oxigenului dizolvat în medii acvatice naturale, probe biologice sau în sol. O altă categorie importantă de senzori amperometrici este reprezentată de senzorii amperometrici de tip enzimatic, caracterizaţi printr-o mare specificitate în determinări analitice.

6.5.5.1. Senzorul pentru oxigen[26]

Caracteristicile constructive ale acestui senzor sunt prezentate în Fig. 6.54. Celula voltametrică este constituită dintr-un catod din platină (electrod de lucru) şi un anod de Ag | AgCl | Cl^-. Ansamblul celor doi electrozi este fixat într-un tub izolator care conţine o soluţie de KCl având pH-ul constant şi care este închisă la extremitatea inferioară cu o membrană permeabilă pentru oxigen, confecţionată din Teflon sau polietilenă.

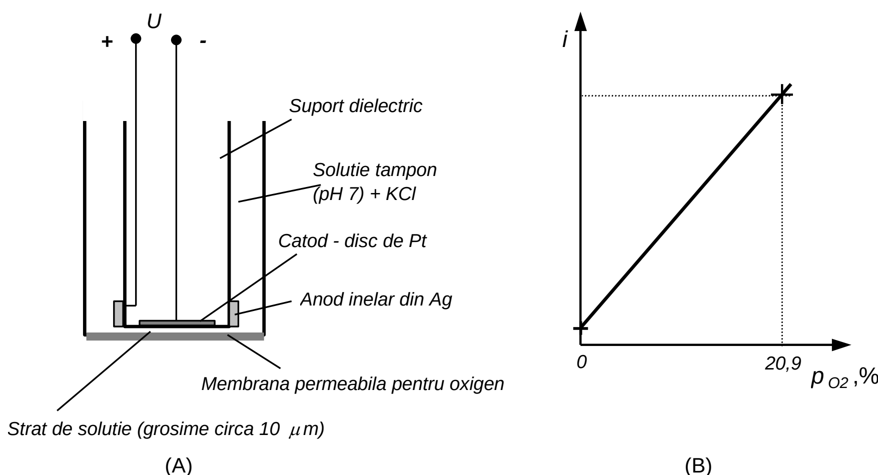


Fig. 6.54: (A) Principiul constructiv al senzorului pentru oxigen de tipul Clark. (B) Graficul de etalonare pentru determinarea oxigenului cu un senzor de tip Clark.

La imersarea senzorului într-o soluţie, moleculele de oxigen traversează membrana şi soluţia internă până la suprafaţa catodului. Grosimea membranei (circa 20 μm) şi a stratului de soluţie cuprins între catod şi membrană (circa 10 μm) sunt suficient de mici pentru ca regimul staţionar de funcţionare să fie atins în timp relativ scurt (10 – 20 s). Transportul oxigenului prin membrană şi soluţie se realizează prin difuziune.

Între anod şi catod se aplică o diferenţă de potenţial, care determină desfăşurarea următoarelor reacţii:

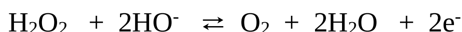
[26] .G. Bănică, *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2012, p. 306.

- Reacţia catodică $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

- Reacţia anodică $Ag + Cl^- \rightarrow AgCl + e^-$

Curentul electrolitic este direct proporţional cu concentraţia oxigenului dizolvat în probă şi aceasta poate fi determinată cu ajutorul unei curbe de etalonare (Fig. 6.54 (B)).

Dacă se polarizează electrodul de lucru la un potenţial suficient de pozitiv, senzorul Clark poate fi utilizat pentru determinarea peroxidului de hidrogen. Curentul este datorat, în acest caz, reacţiei anodice următoare:



$H_2O_2 + 2HO^- \rightleftarrows O_2 + 2H_2O + 2e^-$

În concordanţă cu ecuaţia (6.36), graficul de etalonare este liniar. Coeficientul de difuziune al oxigenului prin membrană este foarte mic în comparaţie cu cel pentru difuziunea în soluţie. Drept urmare, gradientul de concentraţie la suprafaţa externă a membranei este neglijabil, mai ales dacă proba se agită cu viteză moderată. Astfel, starea staţionară se instalează rapid iar intensitatea curentului nu este supusă la fluctuaţii.

Concentraţia oxigenului se poate exprima în mod indirect, prin presiunea parţială a acestuia într-un amestec de gaze aflat în echilibru cu soluţia (p_{O_2}, ca procente din presiunea totală). Unităţile uzuale de concentraţie (mg/l sau ppm) se utilizează, de asemenea, în mod frecvent.

Graficul de etalonare se poate construi cu ajutorul a două puncte (Fig. 6.54 (B)). Primul corespunde unei soluţii saturate cu aer (p_{O_2} = 20,9%), iar al doilea se determină cu ajutorul unei soluţii fără oxigen (p_{O_2} = 0). Îndepărtarea oxigenului se poate realiza prin purjare cu gaz inert (Ar sau N_2), sau prin reacţie chimică cu un reducător ($S_2O_3^{2-}$ sau acid ascorbic).

Instrumentul de măsură cuplat cu senzorul efectuează automat calculul concentraţiei, ca şi unele corecţii, în funcţie de temperatură, concentraţia sărurilor în probă şi presiunea atmosferică.

Concentraţia oxigenului dizolvat este un parametru foarte important pentru aprecierea calităţii apelor naturale sau pentru controlul unor procese industriale în biotehnologie, industria alimentară şi tratarea apelor reziduale. Determinarea oxigenului dizolvat în sânge este una dintre aplicaţiile importante ale senzorului de oxigen.

6.5.5.2. Senzori enzimatici amperometrici[27]

Un exemplu tipic de senzor enzimatic amperometric este senzorul pentru glucoză. Funcţionarea acestuia se bazează pe reacţia de oxidare a glucozei, catalizată de enzima numită glucozoxidază:

[27] F.G. Bănică, *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2012, p. 314.



$$\text{Glucoză} + O_{2\,(aq)} \rightarrow \text{Acid gluconic} + H_2O_{2\,(aq)}$$

Atât cantitatea de oxigen consumat, cât şi cantitatea de peroxid format în unitatea de timp, depind de concentraţia glucozei în probă. Oxigenul dizolvat funcţionează ca un reactiv analitic şi se introduce în sistem prin saturarea probei cu aer. De asemenea, este necesar să se menţină constant pH-ul (cu ajutorul unui sistem tampon), deoarece activitatea enzimei depinde în mare măsură de acest parametru.

Structura unui senzor pentru glucoză (Fig. 6.55) derivă, în principiu, de la cea a senzorului de oxigen (Fig. 6.54), căruia i se adaugă un strat catalitic. În cea mai simplă formă, acesta constă din soluţie tampon conţinând enzima dizolvată. Contactul cu proba se realizează prin intermediul unei membrane externe, impermeabilă pentru enzimă, dar permeabilă pentru molecule mici. O a doua membrană (membrana internă) protejează suprafaţa electrodului împotriva contaminării cu compuşi organici, permiţând totuşi difuziunea moleculelor neutre mici (O_2, H_2O_2).

Reacţia enzimatică reprezintă procesul de recunoaştere a analitului. Datorită acestei reacţii, apar gradienţi de concentraţie, care determină difuziunea reactanţilor şi a produşilor, aşa cum se indică în Fig. 6.55. Procesul de detecţie se poate baza fie pe reacţia catodică a oxigenului, fie pe reacţia anodică a peroxidului de hidrogen, în funcţie de potenţialul electrodului de lucru.

În primul caz (Fig. 6.55 (A)), prezenţa analitului determină scăderea curentului în raport cu o probă de referinţă. Variaţia curentului (Δi) constituie semnalul analitic, proporţional cu concentraţia glucozei.

În al doilea caz (Fig. 6.55 (B)), detecţia se efectuează prin reacţia anodică a H_2O_2 iar concentraţia glucozei se corelează cu curentul electrolitic propriu-zis. Această variantă se caracterizează printr-o limită de detecţie mai bună şi este mai puţin susceptibilă de interferenţe.

În mod analog se pot realiza senzori pentru diverse substanţe organice, susceptibile de oxidări enzimatice prin reacţie cu oxigenul. Selectivitatea avansată a senzorilor enzimatici se datorează specificităţii enzimelor.

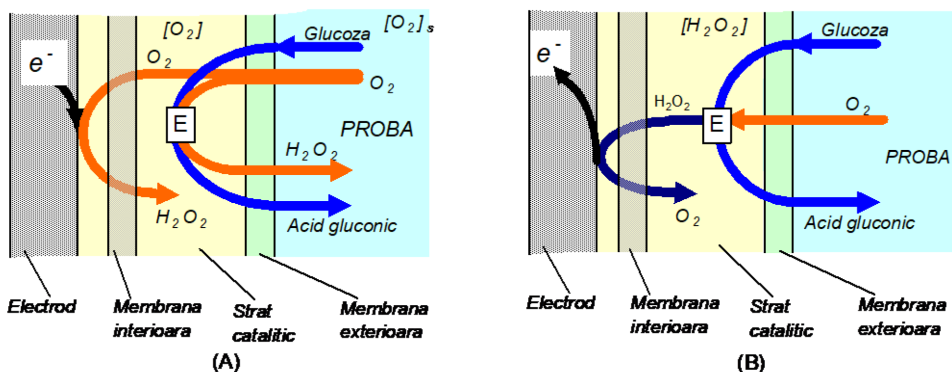
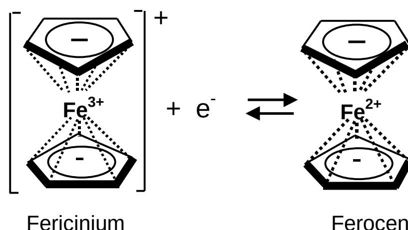


Fig. 6.55: Senzorul enzimatic pentru glucoză cu detecţie pe baza reacţiei de reducere a oxigenului (A) sau pe baza reacţiei de oxidare a peroxidului de hidrogen (B).

În exemplul de mai sus, detecţia glucozei se realizează prin reacţia electrochimică a peroxidului de hidrogen. Acesta este produsul natural al reducerii oxigenului, acceptorul de electroni natural în oxidarea biochimică a glucozei. O variantă mai recentă presupune utilizarea unui acceptor sintetic, de exemplu un derivat al ferocenului.

Ferocenul este o combinaţie coordinativă a fierului cu ionul ciclopentadienil, constituind forma redusă a cuplului redox fericinium/ferocen:



În prezenţa glucozoxidazei, forma Fe^{3+} poate accepta un electron de la molecula de glucoză, trecând în forma Fe^{2+}. Aceasta este reoxidată, printr-un proces anodic, la forma Fe^{3+}, care poate funcţiona din nou ca un acceptor de electroni în raport cu glucoza. Reacţia totală constă, aşadar, în transferul de electroni de la glucoză către electrod, iar curentul electrolitic este proporţional cu concentraţia acesteia.

Cuplul fericinium/ferocen funcţionează ca un **mediator** în procesul de oxidare a glucozei, iar un senzor bazat pe acest principiu poartă numele de **senzor cu transfer electronic mediat**. Principalul avantaj al unui astfel de senzor este faptul că funcţionarea lui nu necesită nici un reactiv suplimentar.

Senzorii amperometrici enzimatici îşi găsesc aplicaţii în industria alimentară, biotehnologie şi medicină. Cea mai frecventă aplicaţie o constituie determinarea conţinutului de glucoză în sânge pentru bolnavii de diabet. Acesta este un test clinic esenţial, care se poate realiza rapid şi precis cu ajutorul senzorului enzimatic.

6.5.6. Celule electrochimice în regim convectiv

Aşa cum s-a arătat în Secţiunea 6.1.4, reacţiile electrochimice schimbă compoziţia chimică a soluţiei în vecinătatea electrodului şi tind să instaleze o stare nestaţionară, în care profilul de concentraţie variază în timp. Apariţia stării nestaţionare se poate preveni dacă transportul reactanţilor şi al produşilor se realizează cu o viteză suficient de mare. Transportul prin difuziune nu poate asigura această condiţie şi, de regulă, procesele de electrod în soluţii statice se desfăşoară în regim nestaţionar. În cazul electrodului de mercur picurător, expansiunea picăturii de mercur contribuie la creşterea vitezei de transport, difuziunea reactanţilor şi a produşilor de reacţie realizându-se în raport cu o suprafaţă aflată în mişcare permanentă. Deşi nu se asigură în acest fel desfăşurarea proceselor în stare staţionară, existenţa acestei stări se admite, ca o aproximaţie satisfăcătoare pentru electrodul de mercur picurător.

Starea staţionară are importantul avantaj că determină valori constante ale curentului electrolitic. De aceea, au fost elaborate metode bine fundamentate pentru a se asigura starea staţionară în celule cu electrozi solizi. În acest scop, soluţia este antrenată într-o mişcare ordonată în raport cu suprafaţa electrodului iar curgerea soluţiei compensează prin transport convectiv tendinţa de instalare a stării nestaţionare. Grosimea stratului de difuziune în condiţii hidrodinamice scade cu creşterea vitezei de curgere a soluţiei. În mod corespunzător, curentul electrolitic limită creşte în aceste condiţii. Ecuaţiile curbelor de polarizare, prezentate în Secţiunea 6.1.6, se aplică şi proceselor desfăşurate în **regim hidrodinamic**.

În perspectivă istorică, **electrodul-disc rotit** (Fig. 6.56) a fost primul dispozitiv de acest fel. Mişcarea de rotaţie a discului antrenează soluţia într-o deplasare radială, expulzând-o spre exterior. În felul acesta apare o diferenţă de presiune care determină aspirarea soluţiei spre centrul discului. Curentul-limită de difuziune în cazul electrodului-disc rotit este dat de ecuaţia Levich:

$$i_l = 0{,}62nFAcD^{2/3}\upsilon^{-1/6}\omega^{1/2} \qquad (6.169)$$

în care i_l este curentul-limită electrolitic (în μA); n, coeficientul stoechiometric al electronului în reacţia electrochimică; F, constanta Faraday; A, aria discului (în cm^2); c, concentraţia speciei electroactive (în $mmol \cdot l^{-1}$); D, coeficientul de difuziune al speciei electroactive (în $cm^2 \cdot s^{-1}$); υ, vâscozitatea cinematică a soluţiei (în $cm^2 \cdot s^{-1}$) iar ω, viteza de rotaţie unghiulară (în $radiani \cdot s^{-1}$). Un criteriu simplu pentru a verifica validitatea ecuaţiei Levich pentru un sistem electrochimic dat este investigarea corelaţiei $i_l - \omega^{1/2}$, care trebuie să fie de tip liniar pentru un proces controlat de difuziune.

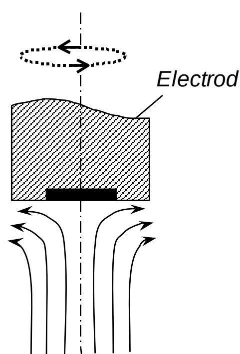


Fig. 6.56: Electrodul-disc rotit.

O metodă simplă pentru asigurarea convecţiei forţate în condiţii reproductibile constă în circulaţia continuă a soluţiei prin celula cu 3 electrozi aflată în poziţie fixă. În aceste condiţii, se menţine constantă grosimea stratului de difuziune iar reacţiile de electrod se desfăşoară în regim staţionar. Câteva modele constructive de celule cu curgere internă sunt prezentate în Fig. 6.57.

Electrodul de lucru poate fi un electrod solid (Pt, Au, grafit) sau mercur (ca strat subţire pe suport de grafit sau chiar ca picătură suspendată). Curgerea

soluţiei se asigură prin pompare sau prin cădere liberă dintr-un rezervor cu nivel constant. Deşi mai complexe din punct de vedere constructiv, astfel de celule prezintă numeroase avantaje practice, în special în ceea ce priveşte analiza chimică automată. În acest sens se poate menţiona detecţia electrochimică în cromatografia lichidelor sau în analiza prin injectare în flux. Dacă celula conţine doi electrozi de lucru, primul poate realiza conversia electrochimică a analitului într-o formă convenabilă, care va fi detectată ulterior cu ajutorul celui de-al doilea electrod.

În analiza prin voltametrie cu pre-concentrare, celula cu curgere internă permite o succesiune mai complexă de etape incluzând, de exemplu, spălarea electrodului şi schimbarea electrolitului între etapele de pre-concentrare şi detecţie.

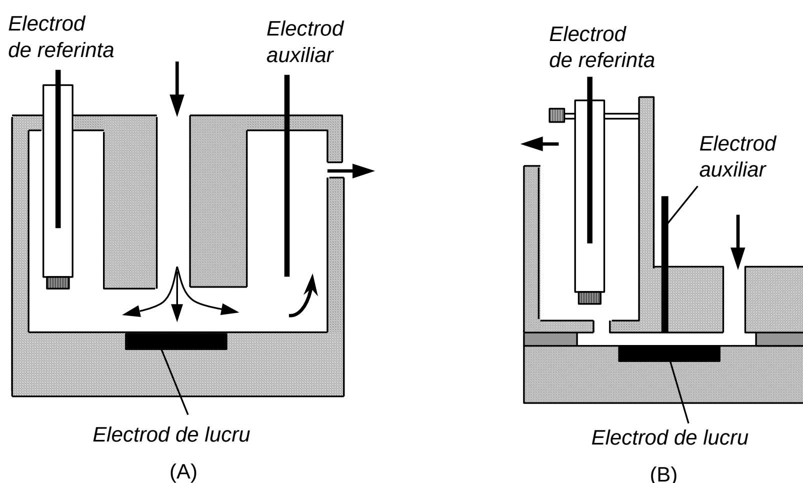


Fig. 6.57: Celule cu curgere internă: A) celulă cu flux de lichid perpendicular pe suprafaţa electrodului (wall-jet); B) celulă cu flux de lichid paralel cu suprafaţa electrodului. Săgeţile indică direcţia de curgere a fluidului.

6.5.7. Ultramicroelectrozi

Voltametria analitică a utilizat pentru mult timp electrozi cu dimensiunea caracteristică de câţiva milimetri, denumiţi microelectrozi. Întrucât intensitatea curentului electrolitic este proporţională cu suprafaţa electrodului de lucru, rezultă că valoarea curentului se situează între circa 1 şi 100 μA şi, ca urmare, compoziţia soluţiei nu se modifică în mod semnificativ pe durata experimentului. În plus, căderea de tensiune ohmică (*iR*) este suficient de mică în condiţii obişnuite de lucru şi poate fi neglijată sau corectată cu uşurinţă. Pe de altă parte, stratul de difuziune are o grosime mult mai mică decât dimensiunea caracteristică a electrodului. Ca urmare, gradul de convergenţă a traiectoriilor de difuziune este redus şi se poate considera, cu bună aproximaţie, că aceste traiectorii sunt paralele (Fig. 6.58 (a)). Aceasta este aproximaţia electrodului plan, conform

căreia difuziunea la suprafaţa unui electrod cu formă oarecare se desfăşoară în acelaşi fel ca în cazul unui electrod plan, având suprafaţa geometrică egală cu cea a electrodului considerat. Pentru astfel de electrozi, expansiunea stratului de difuziune în absenţa convecţiei forţate este limitată de convecţia termică şi vibraţiile întâmplatoare, prezente în condiţii normale.

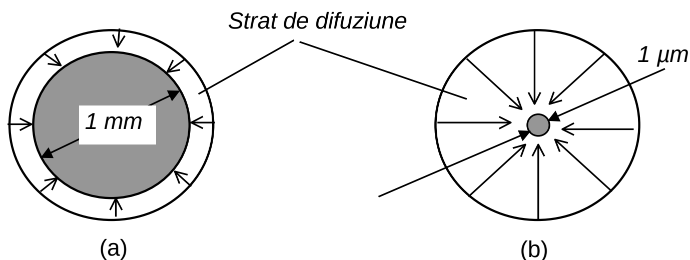


Fig. 6.58: Difuziunea reactantului la suprafaţa unui microelectrod (a) sau a unui ultramicroelectrod (b). Scala de reprezentare este diferită pentru fiecare caz: circa 1 mm pentru (a) şi circa 1 – 10 µm pentru (b).

Situaţia se prezintă cu totul diferit în cazul unui electrod cu dimensiunea caracteristică de ordinul micrometrilor, denumit **ultramicroelectrod** (Fig. 6.58 (b)). În acest caz, grosimea stratului de difuziune poate fi cu mult mai mare decât dimensiunea electrodului. Ca urmare, direcţiile de transport prin difuziune converg puternic către suprafaţa electrodului şi fluxul de substanţă (în $mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$) poate fi cu mult mai mare decât în cazul unui microelectrod. În mod corespunzător, pentru aceleaşi condiţii (concentraţie, potenţial de electrod) densitatea de curent este mult mai mare în cazul unui ultramicroelectrod, deşi, în valoare absolută, curentul este mult mai mic. În plus, grosimea foarte mică a stratului de difuziune îl face mai puţin sensibil faţă de mişcările cu caracter fluctuant ale soluţiei.

Proprietăţile deosebite ale ultramicroelectrozilor pot fi ilustrate analizând comportarea lor în experimentul cronoamperometric, care constă în aplicarea unui potenţial bine definit (ε_f) şi înregistrarea variaţiei în timp a curentului (Fig. 6.59).

Dacă potenţialul aplicat este situat în zona curentului-limită, atunci concentraţia reactantului la suprafaţa electrodului este nulă, iar curentul pentru un electrod **sferic**, cu raza r , este dat de ecuaţia:

$$i = \frac{nFDAc}{r}\left[1 + \frac{r}{(\pi D t)^{1/2}}\right] \qquad (6.170)$$

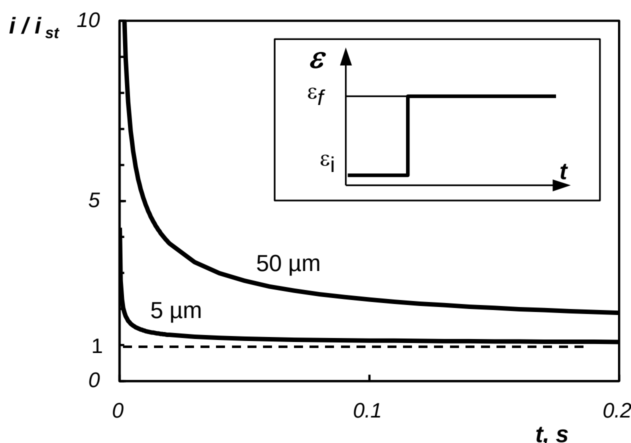


Fig. 6.59: Variaţia în timp a curentului în experimentul potenţiostatic (cronoamperometrie), folosind ultramicroelectrozi sferici cu raza indicată în figură. Inserţie: variaţia potenţialului în metoda cronoamperometrică. Înregistrarea curentului începe în momentul aplicării rampei de potenţial ε_f .

Se poate demonstra că expresia $(\pi Dt)^{1/2}$ reprezintă grosimea stratului de difuziune (δ), variabilă în timp. Ecuaţia (6.170) arată că intensitatea curentului scade asimptotic (Fig. 6.59), iar atunci când $\delta >> r$, curentul se apropie de o valoare independentă de timp (i_{st}) :

$$i \rightarrow i_{st} = \frac{nFDAc}{r} \tag{6.171}$$

Rezultă că, spre deosebire de un electrod obişnuit, un ultramicroelectrod permite instalarea stării staţionare chiar şi în absenţa convecţiei. Această concluzie este confirmată de curbele de polarizare din Fig. 6.60, înregistrate prin voltametrie ciclică. Spre deosebire de voltamograma înregistrată cu un electrod obişnuit (Fig. 6.37 (B)), cea din Fig. 6.60 are forma caracteristică pentru procese de electrod în regim staţionar. Totodată, ramura inversă nu prezintă un pic datorat produsului de reacţie, deoarece acesta difuzează extrem de rapid spre volumul soluţiei. Ca urmare, ramura directă şi cea inversă sunt identice iar curentul este generat, în ambele cazuri, de acelaşi proces de electrod (reducerea $Fe(CN)_6^{3-}$, în cazul Fig. 6.60).

Ultramicroelectrozii se pot prepara sub diverse forme: disc, sferă, bandă sau cilindru (Fig. 6.61). În ultimele două cazuri, lungimea este de ordinul a câţiva mm, laţimea (respectiv raza) fiind de ordinul µm. Ca materiale se pot utiliza carbon (ca microfibră), aur, platină sau mercur depus pe suport metalic.

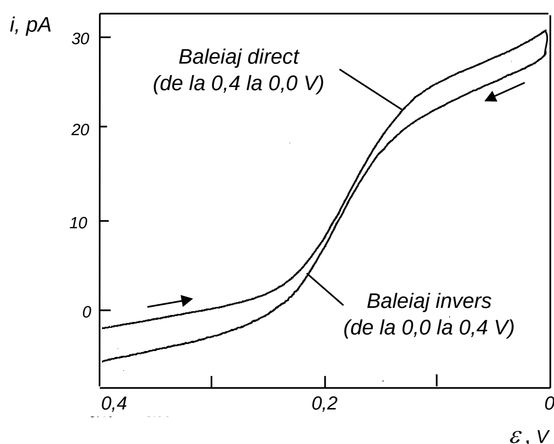


Fig. 6.60: Voltamogramă ciclică înregistrată cu un ultramicroelectrod (disc de Pt, 10 μM diametru) în soluţie statică, conţinând 20 μM fericianură de potasiu şi 0,05 M KNO_3. Viteza de baleiaj, 100 mV/s. Se observă intensitatea extrem de mică a curentului (sub 100 pA). Mica diferenţă între curba directă şi cea inversă se datorează curentului capacitiv, care îşi schimbă sensul odată cu direcţia de variere a potenţialului. *Adaptat cu permisiune după CH Instruments, Electrochemical Instrumentation, Austin, 1999 (Copyright ©1999 CH Instruments).*

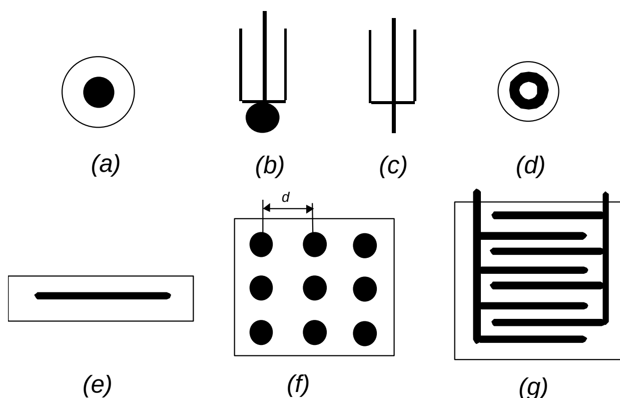


Fig. 6.61: Forme şi tipuri de ultramicroelectrozi: (a) disc, (b) sferă; (c) microcilindru; (d) inel; (e) microbandă; (f) grup de microdiscuri; (g) aranjament interdigitat.

Grupurile de ultramicroelectrozi compuse din microdiscuri (Fig. 6.61 (f)) sau microbenzi, pot constitui un electrod compus, prin cuplarea în paralel a tuturor componentelor. Comportarea acestora este determinată de raportul d/δ. Dacă $d >> \delta$, atunci fiecare component se comportă independent de ceilalţi.

Curentul total (rezultat din simpla însumare a curenţilor individuali), prezintă toate caracteristicile curentului înregistrat cu un ultramicroelectrod, dar are o intensitate suficient de mare pentru a fi măsurat cu instrumente standard. Dacă, dimpotrivă, $d < \delta$, rezultă o suprapunere a straturilor de difuziune iar ansamblul se va comporta ca un electrod normal, având suprafaţa (A) egală cu suma suprafeţelor componentelor.

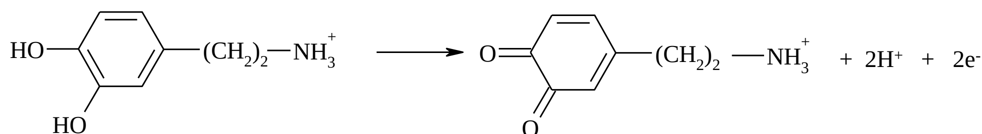
Componentele unui ansamblu de ultramicroelectrozi pot funcţiona în mod independent, dacă $d >> \delta$ şi fiecare component se polarizează la un anumit potenţial, caracteristic unei anumite specii din soluţie. Se poate realiza, astfel, detecţia simultană a mai multor substanţe.

Doi ultramicroelectrozi, plasaţi astfel încât $d \approx \delta$, pot fi polarizaţi astfel încât produsul reacţiei desfăşurate la unul dintre ei să fie reconvertit în reactantul iniţial, în contact cu celălalt. Se produce astfel o reciclare multiplă a reactantului, având drept rezultat amplificarea curentului. Ca urmare, o determinare analitică bazată pe acest principiu va avea o sensibilitate mai mare decât în cazul unei reacţii electrochimice simple.

Apariţia ultramicroelectrozilor a deschis noi perspective în electrochimia fundamentală şi analitică. A devenit astfel posibil să se efectueze experimente electrochimice în regim staţionar folosind electrozi solizi în soluţii statice. Dimensiunile ultramicroelectrozilor îi fac apţi pentru determinări analitice la scară microchimică sau pentru determinări *in vivo*. Din acelaşi motiv, aceşti electrozi pot funcţiona ca detectori cu volum extrem de mic pentru cromatografia lichidelor şi electroforeza pe capilară. Datorită intensităţii foarte mici a curentului, căderea ohmică de tensiune în soluţie (iR) este extrem de mică, ceea ce permite efectuarea de măsurători electrochimice în electroliţi cu rezistivitate foarte mare (solvenţi organici nepolari, solide, geluri sau gaze).

Aplicarea microelectrozilor în chimia analitică este încă departe de a fi ajuns la nivelul posibilităţilor. Intregrarea lor în sisteme analitice miniaturale, fabricate prin tehnologii specifice circuitelor microelectronice, reprezintă una din principalele tendinţe în acest domeniu.

O aplicaţie spectaculoasă a UME este determinarea *in vivo* a dopaminei (substanţă implicată în transferul semnalului între neuroni) în lichidul cerebrospinal. Dopamina se determină pe baza următoarelor reacţii anodice:



Determinarea poate fi deranjata de anionul ascorbat (vitamina C) care se oxidează anodic în aceleaşi condiţii. Această influenţă se înlătură dacă suprafaţa electrodului se acoperă cu o peliculă de schimbător de cationi puternic acidă (Nafion®). Dopamina (cation) va traversa cu uşurinţă pelicula, în vreme ce anionul ascorbat va fi respins de grupările negative din structura peliculei.

6.5.8. Studiul suprafeţelor prin microscopia electrochimică cu baleiaj

Suprafeţele pot fi investigate, la nivel microscopic, prin monitorizarea efectelor produse de proba solidă asupra reacţiei desfăşurate la suprafaţa unui ultramicroelectrod, denumit sondă. Metoda respectivă se numeşte **microscopie**

electrochimică cu baleiaj (în engleză, "Scanning Electrochemical Microscopy", abreviat SECM).

Perturbarea reacţiei electrochimice depinde, în primul rând, de distanţa, *d*, între suprafaţa probei şi sondă. Dacă $d >> \delta$, (unde δ este grosimea stratului de difuziune), reacţia electrochimică nu este influenţată iar curentul are o valoare corespunzătoare stării staţionare, $i_{st,0}$ (Fig. 6.62 (A)). Dimpotrivă, dacă $d < \delta$, difuziunea reactantului Ox va fi restricţionată (Fig. 6.62 (B)) iar curentul va scade în mod corespunzător. Prin deplasarea sondei deasupra suprafeţei, se poate pune în evidenţă relieful microscopic al acesteia, sub forma de variaţii ale curentului. Prelucrarea ulterioară a datelor permite trasarea unei diagrame tridimensionale, reprezentând conturul suprafeţei.

Probele din materiale conductoare (metale, aliaje) pot fi investigate prin procedeul cu retroacţiune pozitivă, prezentat în Fig. 6.62 (C). În acest caz, proba însăşi funcţionează ca un electrod de lucru, fiind polarizată astfel încât să permită regenerarea reactantului iniţial. Dacă straturile de difuziune ale celor doi electrozi se suprapun, procesul de regenerare determină amplificarea curentului. Gradul de amplificare creşte cu scăderea distanţei dintre sondă şi detaliile de relief ale suprafeţei. În final, prin prelucrarea numerică a datelor, variaţiile curentului în funcţie de poziţia sondei sunt convertite într-o imagine microscopică a zonei explorate.

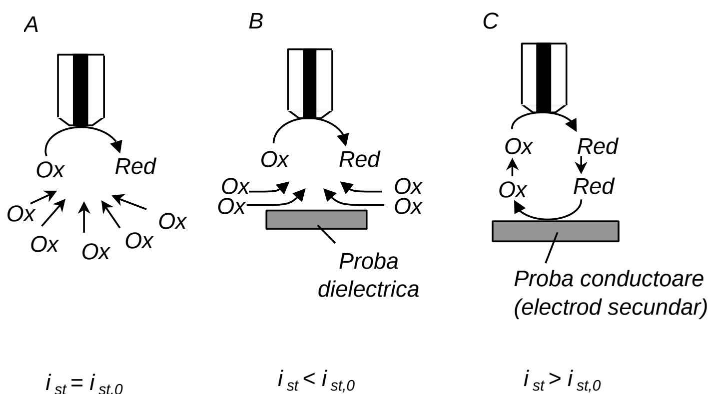


Fig. 6.62: Efectul probei asupra curentului electrolitic la un ultramicroelectrod.
(A) - Sonda la distanţă foarte mare de probă ($d >> \delta$).
(B) - Sonda la distanţă mică faţă de probă ($d < \delta$): difuziune restricţionată.
(C) - Sonda în apropierea unei probe conductoare, funcţionând ca electrod regenerator. Specia Ox se selectează astfel încât să prezinte caracteristicile unui sistem electrochimic rapid şi reversibil.

Instalaţia experimentală pentru astfel de determinări (Fig. 6.63) este centrată în jurul celulei electrochimice, care conţine proba solidă şi sonda. Potenţialul fiecăreia dintre ele se reglează în mod independent, cu ajutorul unui bipotenţiostat. Baleiajul suprafeţei se realizează cu ajutorul unui dispozitiv piezoelectric, capabil să fixeze poziţia probei cu o precizie de ± 1 nm. Atât

controlul experimentului, cât şi prelucrarea datelor, se realizează cu ajutorul unui sistem automat de calcul (PC).

Rezoluţia metodei depinde de diametrul sondei. Astfel, dacă acesta este de 2 µm, se pot pune în evidenţă detalii cu diametrul de circa 10 µm. Evident, rezoluţia acestei metode este inferioară faţă de cea a unor metode fizice de investigare a suprafeţelor (microscopia prin efect-tunel şi microscopia pe bază de forţe atomice). Microscopia electrochimică are însă avantajul că poate oferi, în plus, informaţii cu privire la reactivitatea chimică sau electrochimică a suprafeţelor.

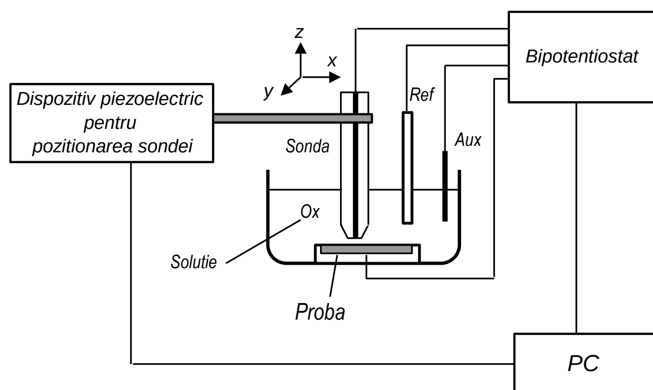


Fig. 6.63: Instalaţia experimentală pentru microscopie electrochimică cu baleiaj.

Probleme

---

1. *Curentul-limită de difuziune al plumbului, măsurat pentru o probă cu concentraţia necunoscută şi volumul de 25 ml, este de 4,3 μA. După ce se adaugă 5 ml soluţie $5\cdot10^{-3}$ mol/l $Pb(NO_3)_2$ se obţine un curent-limită de difuziune egal cu 9,7 μA. Care este concentraţia plumbului în soluţia iniţială?*

---

2. *Într-o celulă polarografică se introduc succesiv (1) 5 ml soluţie tampon amoniacal; (2) 0,5 ml soluţie $CdCl_2$ 0,01 mol/l; (3) 0,5 ml soluţie conţinând ionul Cd^{2+} în concentraţie necunoscută. După fiecare adaos de soluţie se înregistrează polarograma, găsindu-se următoarele valori ale curentului mediu măsurat la -1V: (1) 1 μA; (2) 18 μA; (3) 25 μA. Să se calculeze concentraţia ionului Cd^{2+} în proba necunoscută. Se cunoaşte potenţialul de semiundă al undei polarografice de reducerea a Cd^{2+} la Cd(0), $\varepsilon_{1/2} = -0,6$ V.*

---

3. *5 ml soluţie conţinând Cu^{2+} cu concentraţia necunoscută se adaugă la 20 ml soluţie tampon amoniacal. Înregistrând polarograma soluţiei obţinute rezultă un curent-limită de difuziune mediu egal cu 10 μA. Procedând în acelaşi mod cu o soluţie etalon $5\cdot10^{-2}$ M $CuSO_4$ se înregistrează un curent-limită de difuziune mediu egal cu 18 μA. Care este concentraţia ionului Cu^{2+} în probă?*

---

4. *La 100 ml soluţie conţinând Na_2SO_4 (concentraţie necunoscută) şi KNO_3 1 mol/l se adaugă 1 ml soluţie $Pb(NO_3)_2$ 0,1 mol/l. Înregistrând polarograma se găseşte un curent-limită de difuziune mediu egal cu 5 μA. După ce se adaugă încă 1 ml soluţie de $Pb(NO_3)_2$ 0,1 mol/l rezultă un curent-limită de difuziune mediu egal cu 15 μA. (a) Care este concentraţia anionului SO_4^{2-} în soluţia iniţială? (b) Care este rolul azotatului de potasiu? Se va neglija variaţia volumului.*

Bibliografie

Principii generale

F. G. Bănică, *Dynamic Electrochemistry Transduction Methods*, în *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications,* Wiley, Chichester, 2012.

Polarografia în curent continuu

1. J. Heyrovský, J. Kůta, *Principles of Polarography*, Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, 1966.
2. I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, *Polarography*, Interscience, New York, 1952.
3. L. Meites, *Polarographic Techniques*, Interscience, New York, 1955; 1965.
4. M. Brezina, P. Zuman, *Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1956. M. Brezina, P. Zuman, *Polarography in Medicine, Biochemistry and Pharmacy*, Interscience, New York, 1958.
5. G. W. C. Milner, *The Principles and Applications of Polarography and Other Electroanalytical Processes*, Longmans, London, 1957.
6. T. A. Krjukowa, S. I. Sinjakowa, T. W. Arefjewa, *Polarographische Analyse*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1964.
7. P. Zuman, *Organic Polarographic Analysis*, *International Series of Monographs on Analytical Chemistry,* Vol. 12, Pergamon Press, Oxford, 1964.
8. D. R. Crow, J. V. Westwood, *Polarography*, Methuen, London, 1968.
9. D. R. Crow, *Polarography of Metal Complexes*, Academic Press, London, 1969.
10. W. F. Smyth, *Polarography of Molecules of Biological Significance*, Academic Press, London, 1979.
11. A. M. Bond, *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1980.
12. T. Riley, A. Watson, *Polarography and Other Voltammetric Methods*, Wiley, London, 1987.
13. M. Heyrovský, L. Novotny, I. Smoler, *Past and Future of the Dropping Electrode*, în J. T. Stock, M. V. Orna (coord.), *Electrochemistry, Past and Present*, American Chemical Society, Washington DC, 1989, p. 370.

Puls-polarografia

1. M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *Alternating Current and Pulse Methods*, în C. H. Bamford, R. G. Compton (coord.), *Chemical Kinetics*, Vol. 26, Elsevier, Amsterdam, 1986, p. 349.
2. R. Kalvoda, J. Volke, *Differential Pulse Polarography and Voltammetry*, în J. Zyka (coord.), *Instrumentation in Analytical Chemistry*, Ellis Horwood, New York, 1991, Vol. 1, p. 39.

Polarografia cu undă rectangulară

1. P. E. Sturrock, R. J. Carter, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 5 (1975) 201.
2. J. Osteryoung, J. J. O'Dea, în *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard (coord.), Vol. 14, Marcel Dekker, New York, 1986, Cap. 3.
3. G. C. Barker, A. W. Gardner, *Analyst*, **117** (1992) 1811.
4. G. C. Barker, I. L. Jenkins, *Analyst*, **117** (1992) R1; (reeditare a lucrării publicate în *Analyst*, **77** (1952) 685).

Polarografia în curent alternativ şi tensametria

1. D. E. Smith, *AC Polarography and Related Techniques* în A. J. Bard (coord.), *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1966.
2. B. Breyer, H. H. Bauer, *Alternating Current Polarography and Tensammetry*, Interscience, New York, 1963.
3. P. M. Bersier, J. Bersier, *Analyst*, **113** (1988) 3.
4. R. Kalvoda, M. Kopanica, *Pure Appl. Chem.*, **61** (1989) 97.
5. R. Kalvoda, *Pure Appl. Chem.*, **59** (1987) 715.

Voltametria cu variaţie liniară a potenţialului

1. R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Dekker, New York, 1969.
2. D. K. Gosser, Jr., *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, VCH, New York, 1993.

Metode voltametrice bazate pe pre-concentrare

1. R. Neeb, *Inverse Polarographie und Voltammetrie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1969.
2. Kh. Z. Brainina, *Stripping Voltammetry in Chemical Analysis*, Wiley, New York, 1974.

3. J. Wang, *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation, and Applications*, VCH, Deerfield Beach, 1985.
4. Kh. Brainina, E. Neyman, *Electroanalytical Stripping Methods*, Wiley, New York, 1993.
5. F. G. Thomas, G. Henze, *Introduction to Voltammetric Analysis*, CSIRO Publishing, Collingwood/Victoria, 2001.

Electrozi modificaţi

1. M. D. Imisides, G. G. Wallace, E. A. Wilke, *Trends Anal. Chem.*, **7** (1988) 143.
2. J. Labuda, *Selective Electrode Rev.*, **14** (1992) 33.
3. J. A. Cox, M. E. Tess, T. E. Cummings, *Rev. Anal. Chem.*, **15** (1996) 173.
4. R. W. Murray (coord.), *Molecular Design of Electrode Surfaces*, John Wiley, New York, 1992.

Celule electrochimice cu convecţie forţată

1. C. M. A. Brett, A. M. C. F. O. Brett, *Hydrodynamic Electrodes*, în C. H. Bamford, R. G. Compton, (coord.), *Chemical Kinetics*, Elsevier, Amsterdam, 1986, p. 355.
2. K. Stulík, V. Pacáková, *Electroanalytical Measurements in Flowing Liquids*, Ellis Horwood, Chichester,1987.
3. W. R. LaCourse, *Pulsed Electrochemical Detection in High-Performance Liquid Chromatography*, Wiley, New York, 1997.

Ultramicroelectrozi

1. R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, **53** (1981) 1125A.
2. A. M. Bond, *Analyst*, **119** (1994) R1.
3. R. M. Wightman, D. O. Wipf, *Voltammetry at Ultramicroelectrodes*, în A. J. Bard (coord.), *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1989, Vol. 15, p. 268.
4. M. I. Montenegro, M. A. Queiros, J. L. Daschbach, (coord.), *Microelectrodes: Theory and Applications*, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.
5. C. Amatore, *Electrochemistry at Ultramicroelectrodes*, în I. Rubinstein (coord.), *Physical Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1995, p. 131.

6. C. G. Zoski, *Steady-State Voltammetry at Microelectrodes*, în P. Vanysek (coord.), *Modern Techniques in Electroanalysis*, John Wiley, 1996, p. 242.
7. C. Michael, R. M. Wightman, *Microelectrodes*, în P. T. Kissinger, W. R. Heineman (coord.), *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1996, p. 367.

Senzori amperometrici

1 Florinel-Gabriel Bănică, *Amperometric Enzyme Sensors,* în *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*, Wiley, Chichester, 2012, Cap. 14.
2. E. Gnaiger, H. Forstner (coord.), *Polarographic Oxygen Sensors: Aquatic and Physiological Applications*, Springer, Berlin, 1983.
3. M. L. Hitchman, *Measurement of Dissolved Oxygen*, J. Wiley, New York, 1978.
4. I. Fatt, *Polarographic Oxygen Sensors*, CRC Press, Cleveland, 1976.
5. G. Ramsay (coord.), *Commercial Biosensors: Applications to Clinical, Bioprocess, and Environmental Samples*, J. Wiley, New York, 1998.
6. A. J. Cunningham, *Introduction to Bioanalytical Sensors*, J. Wiley, New York, 1998.

Microscopia electrochimică cu baleiaj

1. A. J. Bard, F. R. F. Fan, M. V. Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy*, în A. J. Bard (coord.), *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1994, Vol. 18, p. 243.
2. A. J. Bard, M. V. Mirkin (coord.), *Scanning Electrochemical Microscopy*, Marcel Dekker, New York, 2001.

CAPITOLUL 7

METODA COULOMETRICĂ

În acest capitol sunt prezentate aplicaţiile analitice ale proceselor de tip electrolitic care determină modificarea compoziţiei în tot volumul soluţiei. Transformarea cantitativă a unei specii chimice printr-un proces electrolitic decurge cu consum de energie de la o sursă externă iar cantitatea de electricitate consumată este o măsură a cantităţii de substanţă transformată. Metodele coulometrice se aplică atât în determinări analitice directe cât şi pentru generarea *in situ* a reactivului de titrare.

7.1. Principiul metodei

Se consideră reacţia electrochimică:



$$O + ne^- \rightarrow R \quad (7.1)$$

Conform acestei reacţii, pentru transformarea unui mol de substanţă O în produsul R, trebuie să se consume o cantitate de electricitate (măsurată în coulombi - C) egală cu:

$$Q_o = neN_A \quad (7.2)$$

în care N_A = 6,023·10^{23} particule/mol (numărul lui Avogadro) iar e reprezintă sarcina electrică elementară (1,60210·10^{-19} C/particulă). Dacă M este masa molară (atomică) a substanţei O, atunci rezultă că, pentru transformarea electrolitică a m grame substanţă O, este necesară o cantitate de electricitate Q, egală cu:

$$Q = Q_o \frac{m}{M} = \frac{mnF}{M} \quad (7.3)$$

unde $F = N_A \cdot e$ = 96.487 A.s/mol electroni (numărul lui Faraday). Pe baza acestei relaţii, se calculează cantitatea de substanţă transformată, m, atunci când cantitatea de electricitate consumată este Q:

$$m = kQ \qquad (7.4)$$

în care $k = M/(n \cdot F)$ reprezintă **echivalentul electrochimic** al substanţei O, care se transformă prin electroliză conform reacţiei (7.1). Relaţiile (7.3) şi (7.4) sunt expresii ale legilor electrolizei (legile lui Faraday). Acestea stabilesc corelaţia dintre cantitatea de substanţă transformată prin electroliză şi cantitatea de electricitate asociată cu reacţia electrochimică. Cantitatea de electricitate se poate calcula cu uşurinţă în cazul electrolizei la curent constant:

$$Q = i\tau \qquad (7.5)$$

unde i este intensitatea curentului iar τ durata electrolizei.

Dacă intensitatea curentului variază în timpul electrolizei, atunci cantitatea de electricitate se poate determina cu ajutorul unui coulometru. Acesta este un instrument electronic care efectuează în timp real calculul cantităţii de electricitate conform relaţiei:

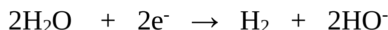
$$Q = \int_0^\tau i(t)dt \qquad (7.6)$$

O reacţie electrochimică care prezintă interes din punct de vedere analitic poate fi însoţită de reacţii secundare, care consumă o cantitate suplimentară de electricitate. Astfel, reducerea ionului de zinc:



$$Zn^{2+} \ + \ 2e^- \ \rightarrow \ Zn$$

poate fi însoţită de reducerea moleculelor de apă, cu degajare de hidrogen:



$$2H_2O \ + \ 2e^- \ \rightarrow \ H_2 \ + \ 2HO^-$$

Pentru a măsura gradul în care o anumită reacţie electrochimică participă la consumul de electricitate în celulă, se foloseşte noţiunea de **randament de curent**. Astfel, în absenţa oricărei reacţii secundare, cantitatea de substanţă transformată este funcţie de cantitatea de electricitate consumată, $Q_t = i_t \cdot \tau$, şi este:

$$m_t = \frac{i_t \tau M}{nF} \qquad (7.7)$$

Dacă, în aceleaşi condiţii o reacţie secundară va consuma o parte din cantitatea de electricitate disponibilă, atunci cantitatea de substanţă transformată în reacţia principală va fi mai mică. Aceasta este proporţională cu cantitatea de electricitate consumată în reacţia principală, anume $Q_p = i_p \cdot \tau$ şi este:

$$m_p = \frac{i_p \tau M}{nF} \qquad (7.8)$$

Se defineşte **randamentul de curent,** η_i , ca raportul procentual dintre masa de substanţă transformată practic (m_p) şi valoarea teoretică (m_t), calculată conform legilor electrolizei. Ca urmare, pe baza relaţiilor (7.7) şi (7.8) rezultă:

$$\eta_i(\%) = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100 = \frac{i_p}{i_t} \cdot 100 \qquad (7.9)$$

Deşi raportul curenţilor nu poate fi determinat experimental în mod direct, ultimul membru al relaţiei de mai sus justifică denumirea de randament de curent. Această mărime arată câte procente din curentul total, i_t, se consumă în reacţia principală. Ideal pentru determinări coulometrice este să se lucreze în condiţii de randament de curent egal cu 100%.

7.2. Variante ale metodei coulometrice

Determinările coulometrice se pot efectua utilizând una dintre următoarele variante de lucru:

① Varianta potenţiostatică, în care potenţialul electrodului de lucru este menţinut la o valoare constantă, aleasă astfel încât să se împiedice desfăşurarea reacţiilor secundare.

② Varianta amperostatică, în care curentul din celula coulometrică este menţinut la o valoare constantă.

7.2.1. Metoda coulometrică în regim potenţiostatic

În Fig. 7.1 se prezintă schema instalaţiei experimentale utilizate pentru determinări coulometrice în regim potenţiostatic. Instalaţia experimentală se compune din celula coulometrică, un potenţiostat şi un dispozitiv pentru determinarea cantităţii de electricitate (de exemplu un integrator electronic, numit coulometru). Celula conţine trei electrozi, anume electrodul de lucru, electrodul auxiliar şi electrodul de referinţă.

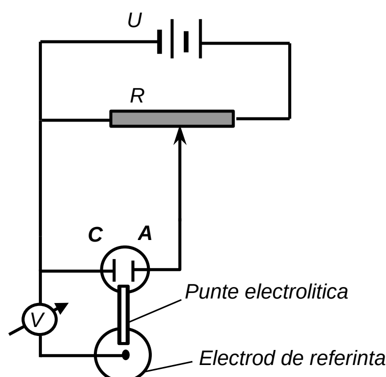


Fig. 7.1: Circuitul electric simplificat al montajului utilizat pentru determinări coulometrice în varianta potenţiostatică.

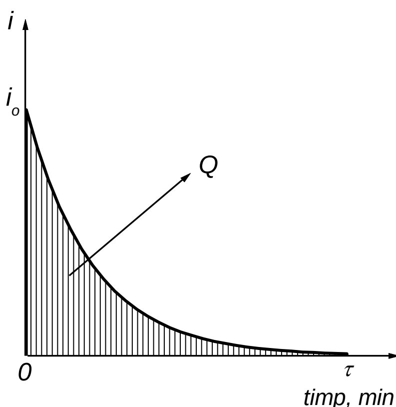


Fig. 7.2: Variaţia în timp a curentului electrolitic în cazul variantei de lucru potenţiostatice.

Măsurarea potenţialului electrodului de lucru se face în raport cu un electrod de referinţă, care este separat de compartimentul celulei electrolitice printr-o punte electrolitică. Tensiunea electrică aplicată între electrodul de lucru (C) şi electrodul auxiliar (A) se reglează cu ajutorul divizorului de tensiune R sau a unui potenţiostat, în aşa fel încât indicaţia voltmetrului V să fie constantă în timp. Curentul electrolitic are o valoare maximă la începutul electrolizei, notată i_o în Fig. 7.2, şi scade în timp, datorită variaţiei concentraţiei (Fig. 7.2), după o funcţie de tipul:

$$i = i_o e^{-\boldsymbol{k}t} \tag{7.10}$$

Parametrul $\boldsymbol{k}$ din relaţia de mai sus depinde de caracteristicile geometrice ale celulei şi de intensitatea convecţiei în timpul electrolizei. Aşa cum se arată în Fig. 7.2, cantitatea de electricitate se obţine prin integrarea curentului în funcţie de timp în intervalul de timp în care se desfăşoară electroliza (τ). Practic, se consideră electroliza încheiată atunci când curentul electrolitic scade sub limita de 0,1% din valoarea înregistrată iniţial.

7.2.2. Metoda coulometrică în regim amperostatic

Schema instalaţiei experimentale utilizate pentru electroliza la curent constant este prezentată în Fig. 7.3. Pe parcursul electrolizei, rezistenţa electrică a celulei (R_{cel}) variază datorită modificării compoziţiei ionice a soluţiei. Dacă în circuitul celulei se introduce o rezistenţă variabilă, *R*, care îndeplineşte condiţia $R >> R_{cel}$, atunci curentul în circuitul celulei, exprimat conform legii lui Ohm

prin $i = U/(R + R_{cel})$, nu variază în timpul electrolizei. *U* este tensiunea externă aplicată de la o sursă de tensiune continuă stabilizată (*U* = 200 V). Curentul prin celulă trebuie să aibă o valoare corespunzătoare (i_{el}) pentru ca reacţia electrolitică să decurgă cu viteză moderată.

Menţinerea curentului la o valoare constantă se poate realiza şi cu ajutorul unui instrument electronic specializat, denumit galvanostat.

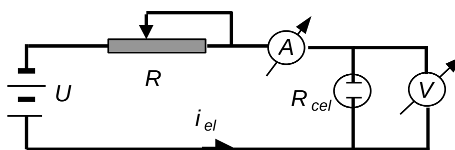


Fig. 7.3: Montajul experimental pentru electroliza la curent constant (regim amperostatic).

Pentru a alege valoarea curentului electric care se va impune în circuitul celulei electrolitice este necesară cunoaşterea curbelor de polarizare *i* - *ε*, atât pentru sistemul redox O/R, care constituie obiectul determinării electrolitice, cât şi pentru alte cupluri redox care pot evolua în celulă în anumite condiţii (de exemplu O_1/R_1 în Fig. 7.4). Pe măsură ce electroliza avansează, potenţialul electrodului de lucru se modifică aşa cum indică reprezentările din Fig. 7.4, căpătând valori corespunzătoare punctelor de intersecţie între dreapta orizontală trasată pentru i_{el} = const. şi curbele curent - potenţial corespunzătoare diverselor momente ale electrolizei. Modificarea în timp a potenţialului electrodului de lucru poate favoriza desfăşurarea unei reacţiei electrochimice secundare, ceea ce conduce la diminuarea randamentului de curent. Acest moment este reprezentat în Fig. 7.4 prin intersecţia orizontalei corespunzătoare momentului t_3; micşorarea curentului sub această limită va permite deplasarea potenţialului de electrod la o valoare corespunzătoare reacţiei secundare, care implică cuplul O_1/R_1. Această caracteristică limitează aplicaţiile metodei coulometrice la curent constant ca metodă directă. Mult mai potrivită este această metodă pentru determinări indirecte, aşa cum se va arăta în Secţiunea 7.3.2.

În condiţiile în care randamentul de curent este 100%, cantitatea de electricitate consumată pentru transformarea speciei O se calculează cu ajutorul relaţiei (7.5), în care *i* este curentul electrolitic impus iar τ este timpul de desfăşurare a electrolizei, măsurat cu precizie de ± 0,1 s.

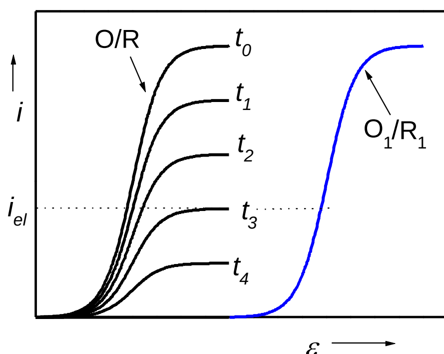


Fig. 7.4: Curbe de polarizare înregistrate pentru reacţia electrochimică (7.1) în diverse momente ale electrolizei (t_0 - t_4) şi efectul variaţiei potenţialului electrodului de lucru asupra eficienţei transformării speciei O în compusul R.

7.3. Aplicaţii analitice ale metodei coulometrice

7.3.1. Aplicaţii analitice directe

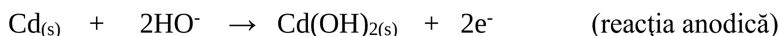
Metoda coulometrică directă se bazează pe măsurarea cantităţii de electricitate care se consumă pentru transformarea electrolitică a analitului, cu un randament de curent de 100%. Calculul cantităţii de substanţă din probă se face pe baza legilor electrolizei (relaţia (7.4)). Echivalentul electrochimic, k, este o mărime cunoscută, fiind determinată de mărimi caracteristice speciei care este transformată prin electroliză, anume masa molară (M) şi coeficientul stoechiometric al electronului în reacţia electrolitică (n). Rezultă, deci, că metoda coulometrică directă este o metodă absolută, pentru aplicarea sa nefiind necesară o etalonare prealabilă.

Determinările coulometrice directe se pot efectua atât în varianta amperostatică, cât şi în cea potenţiostatică, a doua variantă fiind totuşi mai frecvent utilizată. Cantitatea de electricitate consumată se determină cu relaţiile (7.5), respectiv (7.6).

Metoda coulometrică în regim potenţiostatic se aplică pentru determinarea a numeroşi compuşi anorganici şi organici. De asemenea, această metodă permite analiza în flux continuu a constituenţilor unor probe gazoase sau lichide. Un exemplu în acest sens îl constituie metoda de determinare a urmelor de oxigen gazos dintr-un flux de gaz, bazată pe o procedură coulometrică. Celula coulometrică (Fig. 7.5) cuprinde un catod din argint poros şi un anod din folie de cadmiu, imersaţi într-un electrolit (KOH 25%). Aceasta funcţionează ca celulă galvanică, pe baza reacţiilor următoare:



$O_{2\,(g)}$ + $2H_2O$ + $4e^-$ → $4HO^-$ (reacţia catodică)



$Cd_{(s)}$ + $2HO^-$ → $Cd(OH)_{2(s)}$ + $2e^-$ (reacţia anodică)

Variaţia în timp a tensiunii electromotoare a celulei galvanice din Fig. 7.5 nu favorizează desfăşurarea altor procese electrolitice şi, de aceea, instalaţia nu include un potenţiostat pentru controlul potenţialului catodului. Concentraţia oxigenului în fluxul de gaz determină intensitatea curentului electric, conform reacţiilor de mai sus. Dacă se efectuează integrarea curentului în funcţie de timp, rezultă cantitatea de electricitate produsă de celulă. Aceasta este proporţională cu cantitatea de oxigen transportată de curentul de gaz în intervalul de timp considerat.

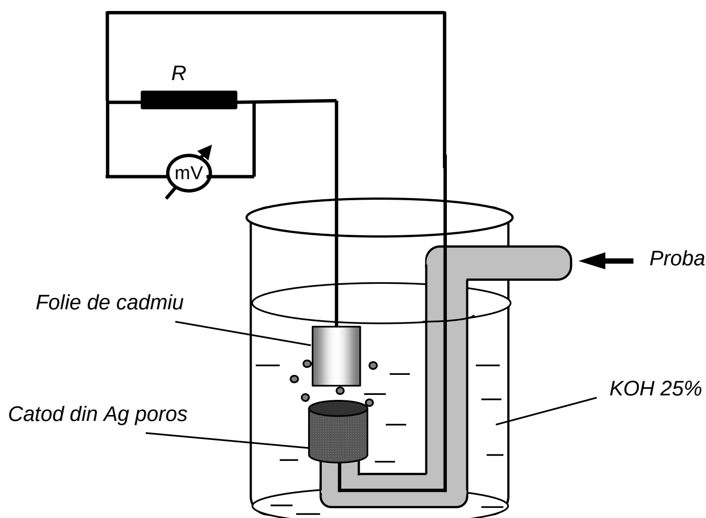


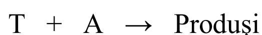
Fig. 7.5: Instalaţia utilizată pentru determinarea urmelor de oxigen dintr-un amestec de gaze.

7.3.2. Aplicaţii analitice indirecte

Caracteristica principală a titrărilor coulometrice este faptul că reactivul de titrare se generează prin electroliză, direct în soluţia studiată. Altfel spus, în acest caz nu este necesară o soluţie standardizată a reactivului de titrare ci se adaugă probei un reactiv adecvat, P, numit **precursor**. Prin electroliză, acesta se transformă în reactivul de titrare, T, care va reacţiona cu analitul, A, conform următoarei secvenţe de reacţii:



P + ne^- → T sau P - ne^- → T



T + A → Produşi

Titrările coulometrice se desfăşoară în regim amperostatic, în prezenţa unui exces de precursor. Semnalul analitic este timpul necesar pentru generarea unei cantităţi de titrant, echivalente chimic cu cantitatea de analit din probă, iar cantitatea de analit se determină pe baza legilor electrolizei.

Celula utilizată în titrările coulometrice se compune din **sistemul de generare** a reactivului de titrare şi **sistemul de indicare** a punctului final al titrării.

Sistemul de generare a reactivului de titrare cuprinde un electrod generator cu suprafaţă mare (tip folie sau sită din Pt) şi un electrod auxiliar. Acesta din urmă este separat de spaţiul electrodului generator, pentru a împiedica impurificarea probei cu produşii reacţiei auxiliare (Fig. 7.6).

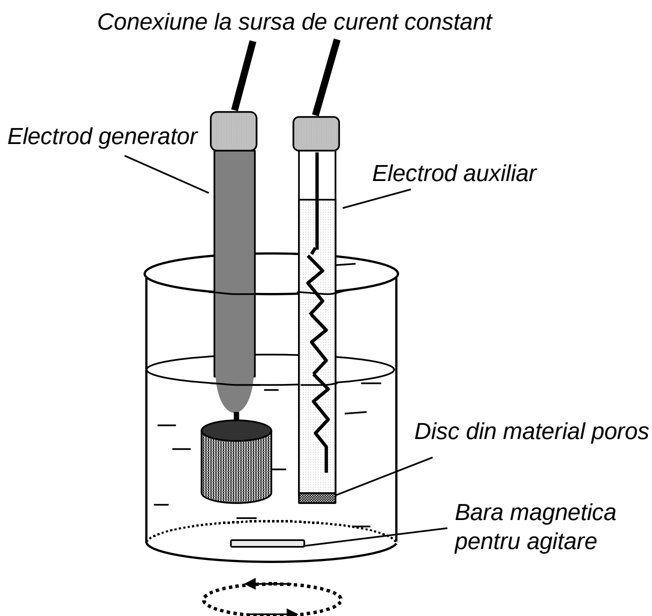


Fig. 7.6: Sistemul de generare a reactivului de titrare.

Modul de indicare a punctului final al titrării se poate baza pe o procedură chimică (cu ajutorul unui indicator al punctului final) sau pe o metodă instrumentală (potenţiometrică, amperometrică, spectrofotometrică), şi urmăreşte evidenţierea cantităţilor infime de reactiv de titrare care apar în soluţie după depăşirea punctului de echivalenţă.

Prin electroliză se pot genera reactivi de titrare care au aplicaţii în titrări de neutralizare, redox, precipitare sau complexare. În Tabelul 7.1 sunt prezentate spre exemplificare câteva sisteme precursor/reactiv de titrare/analit.

Reacţia de titrare aplicată în titrările coulometrice trebuie să îndeplinească aceleaşi condiţii ca şi reacţia de titrare din volumetria prin metode chimice, anume să decurgă rapid şi complet, să decurgă conform stoechiometriei aşteptate şi să existe posibilitatea indicării cât mai exacte a punctului de echivalenţă.

Deosebirea esenţială faţă de titrarea obişnuită este aceea că, în titrările coulometrice, rolul biuretei este luat de către sursa de curent continuu constant care alimentează circuitul amperostatic.

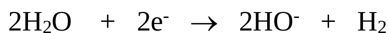
Printre avantajele pe care le prezintă titrimetria cu generare electrolitică a reactivului de titrare se menţionează, în primul rând, eliminarea problemelor legate de prepararea, standardizarea şi stocarea soluţiilor de reactiv de titrare, mai ales atunci când aceştia sunt instabili (de exemplu Cl_2, Br_2, Ti^{3+}). În plus, reactivul de titrare se poate genera în cantităţi foarte mici, prin alegerea adecvată a valorii curentului electrolitic. Se poate adăuga şi avantajul legat de faptul că aceeaşi sursă de curent continuu se poate utiliza pentru o largă varietate de tipuri de reacţii de titrare iar metoda are largi posibilităţi de automatizare.

Erorile care se pot înregistra în timpul titrării coulometrice au drept cauză instabilitatea sursei de curent pe parcursul electrolizei, precizia mică în măsurarea curentului şi a timpului, precum şi alegerea incorectă a metodei de indicare a punctului de echivalenţă.

Tabelul 7.1: Exemple de titrări coulometrice.

Reactiv de titrare	**Precursor**	**Analit**	**Tipul reacţiei de titrare**
H_3O^+	H_2O (soluţie Na_2SO_4)	Baze	Neutralizare
HO^-	H_2O (soluţie Na_2SO_4)	Acizi	Neutralizare
Br_2	Br^- (KBr, pH < 5)	As^{3+}, Sb^{3+}, U^{4+}, Tl^+, I^-, N_2H_4, SCN^-, fenoli, olefine, anilină	Redox Adiţie la dubla legătură
Cl_2	Cl^- (KCl)	As^{3+}, I^-	Redox
I_2	I^- (KI)	As^{3+}, $S_2O_3^{2-}$, acid ascorbic	Redox
Ce^{4+}	Ce^{3+}	Fe^{2+}, Ti^{3+}, U^{4+}, As^{3+}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$	Redox
Ti^{3+}	TiO^{2+}	Fe^{3+}, V^{5+}, U^{6+}, Ce^{4+}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$	Redox
U^{4+}	UO_2^{2+}	Cr^{6+}, Ce^{4+}	Redox
Fe^{2+}	Fe^{3+}	$Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-	Redox
Ag^+	Anod de Ag metalic	Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}, RS^-	Precipitare
Hg_2^{2+}	Hg	Cl^-, Br^-, I^-	Precipitare
HY^{3-}	$HgNH_3Y^{2-}$	Ca^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}	Complexare
I_2, I_3^-	KI (pH < 9)	H_2O	Titrarea Karl Fischer

Un exemplu simplu este titrarea coulometrică a unui acid. Precursorul este însăşi apa, folosită ca solvent, care generează ioni de hidroxil prin reacţie catodică pe un electrod de platină:



$$2H_2O \;+\; 2e^- \;\rightarrow\; 2HO^- \;+\; H_2$$

În acest fel titrantul, HO^-, nu trebuie adăugat sub forma unei soluţii de bază tare, ci este produs direct în probă. Pe măsură ce se generează reactivul de titrare, acesta reacţionează cu analitul conform reacţiei:



$$H^+ \;+\; HO^- \;\rightarrow\; H_2O$$

Electroliza continuă până la consumarea întregii cantităţi de analit prezente în probă. Punctul final se poate detecta vizual, cu ajutorul unui indicator. O variantă mai perfecţionată presupune detectarea punctului final cu ajutorul unei metode instrumentale. Astfel, în cazul titrărilor de acizi sau baze, un electrod de sticlă aflat în contact cu proba va indica punctul final printr-o valoare caracteristică a pH-ului. În Fig. 7.7 se prezintă schema de principiu a unei instalaţii experimentale pentru titrări coulometrice, în care detectarea punctului final se realizează prin metoda biamperometrică.

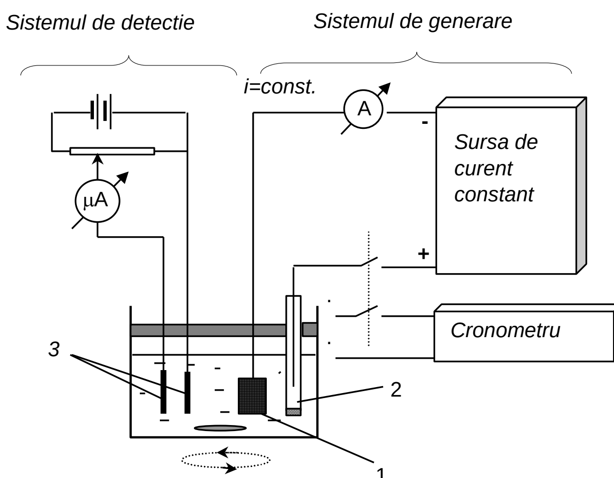


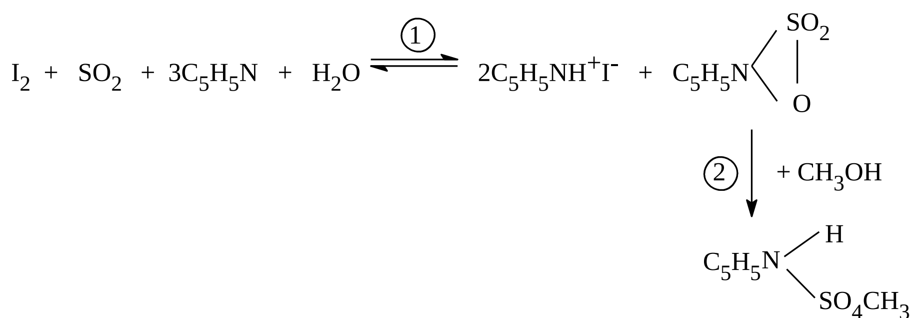
Fig. 7.7: Instalaţie experimentală pentru titrări coulometrice. (1) Electrod generator. (2) Electrod auxiliar. (3) Electrozi polarizabili identici.

Semnalul analitic este timpul necesar pentru generarea electrolitică a reactivului de titrare într-o cantitate echivalentă cantităţii de analit. Deoarece electroliza se desfăşoară la curent constant, legile electrolizei şi stoechiometria reacţiilor care au loc permit să se stabilească o corelaţie între durata electrolizei, τ, şi cantitatea de analit prezentă în probă. Astfel, se calculează cantitatea de electricitate consumată în scopul generării reactivului de titrare (relaţia (7.5)) şi se determină cantitatea de reactiv de titrare consumată (relaţia (7.4)). Pe baza stoechiometriei reacţiei de titrare se calculează, în final, cantitatea de analit din probă. Pentru exemplul anterior, presupunând că acidul titrat este monoprotic iar M_{acid} este masa molară a acidului, rezultă cantitatea de acid din probă ca fiind:

$$m_{acid} = \frac{i\tau}{F} M_{acid} \tag{7.11}$$

O altă aplicaţie analitică importantă a titrării coulometrice este generarea reactivului de titrare Karl Fischer[27] pentru determinarea apei din compuşii anorganici (săruri, oxizi), din compuşii organici (metanol, etanol, alcooli inferiori, acizi carboxilici, uleiuri, grăsimi, hidrocarburi) sau dintr-o serie de produşi de interes tehnologic (produse alimentare, fracţii petroliere, produse farmaceutice, hârtie, materiale textile, materiale de construcţie).

Reactivul Karl Fischer clasic este o soluţie de iod, bioxid de sulf şi piridină (C_5H_5N) în metanol. Reacţiile care au loc sunt prezentate mai jos. Metanolul asigură deplasarea echilibrului (1) spre dreapta şi, deci, transformarea completă a apei prezente în probă.



Metoda Karl Fischer a fost dezvoltată în anul 1935 şi s-a impus ca metodă de determinare a apei datorită unor caracteristici analitice deosebite, cum ar fi rapiditate, exactitate şi aplicabilitate pentru o largă varietate de probe. Metoda solicită, însă, o deosebită atenţie pentru a preveni contaminarea reactivilor şi a ustensilelor cu urme de apă provenite din mediul ambiant. Din acest motiv, este necesară standardizarea frecventă a reactivului de titrare. Problemele legate de standardizarea şi păstrarea reactivului de titrare au fost soluţionate prin elaborarea unei metode coulometrice de generare a reactivului de titrare, I_2, pornind de la o soluţie de iodură de potasiu.

O altă problemă legată de buna desfăşurare a titrării este legată de metoda de indicare a punctului de echivalenţă. Astfel, una dintre metodele de indicare a punctului de echivalenţă este metoda fotometrică, care se bazează pe faptul că, după punctul de echivalenţă, soluţia îşi schimbă culoarea de la galben-pal la brun, datorită excesului de iod. Metoda se poate aplica însă numai pentru probele clare, fără culoare sau slab colorate.

O altă metodă este cea biamperometrică, "dead-stop end-point", al cărei principiu s-a prezentat în Secţiunea 6.5.3.2. Sistemul de detecţie a punctului final constă din doi electrozi de platină identici, între care se aplică o diferenţă de potenţial de circa 100 mV. Cuplul redox I_2/I^- nu există în soluţie până la echivalenţă şi, deci, curentul în celulă este nul. După echivalenţă, iodul generat

[27] E. Scholz, *Karl Fischer Titration*, Springer, Berlin, 1984.

coulometric nu mai suferă o transformare chimică şi, ca urmare, are loc depolarizarea electrozilor. Curentul înregistrat va fi proporţional cu cantitatea de iod generată în exces. Această ultimă metodă este cea mai exactă şi, în plus, se poate aplica şi la probe cu suspensii sau colorate, inadecvate pentru determinare fotometrică.

Componentele reactivului Karl Fischer clasic sunt foarte toxice, ceea ce a determinat substituirea piridinei cu imidazol şi a metanolului cu etanol. Acesta din urmă ridică unele probleme prin faptul că, în acest caz, reacţia de titrare este foarte lentă iar conductivitatea electrică este prea mică faţă de cerinţele metodei coulometrice. Aceste inconveniente se elimină prin adaosul unor acceleratori de reacţie şi prin ajustarea corespunzătoare a conductivităţii.

7.3.3. Alte aplicaţii analitice ale electrolizei

Metoda electrogravimetrică este o metodă de analiză directă absolută care permite determinarea unui ion metalic dintr-un amestec prin depunerea sa electrolitică pe suprafaţa unui electrod inert (de exemplu, o sită de platină) conform reacţiei:



$$M^{z+} + ze^{-} \rightarrow M^{0}$$

Cantitatea de analit din probă se determină prin cântărire, ca diferenţa dintre masa electrodului la sfârşitul depunerii electrolitice şi masa iniţială a acestuia. Metoda electrogravimetrică este uşor de aplicat şi prezintă performanţe analitice similare cu cele ale metodei gravimetrice, fiind extrem de precisă.

Determinările electrogravimetrice se pot realiza fie în regim potenţiostatic, fie în regim amperostatic.

Electroliza se poate utiliza, de asemenea, pentru separarea unui ion dintr-o soluţie sau pentru a elimina matricea, atunci când aceasta constă din ioni metalici.

Probleme

---

1. *Să se calculeze timpul necesar pentru a transforma 0,500 g Co(II), prin electroliză la curent constant (i = 0,961 A) în: (a) cobalt elementar, depus la suprafaţa catodului. (b) Co_3O_4 depus la anod.*

---

2. *O probă organică (m = 210 mg) conţinând nitrobenzen s-a dizolvat în 100 ml CH_3OH şi a fost supusă electrolizei la potenţial constant (ε = -0,93 V vs ECS) pe un electrod de mercur. În aceste condiţii, nitrobenzenul se reduce la fenilhidroxilamină conform reacţiei:*



$$C_6H_5NO_2 \;+\; 4H^+ \;+\; 4e^- \;\rightarrow\; C_6H_5NHOH \;+\; H_2O$$

Reducerea completă a nitrobenzenului s-a realizat în 30 minute, cu un consum de electricitate de 26,74 C. Să se calculeze concentraţia procentuală a nitrobenzenului din probă.

---

3. *Să se calculeze timpul necesar pentru a depune 0,5000 g de : (a) Tl(III), sub formă de taliu metalic pe suprafaţa unui catod; (b) Tl(I), sub formă de Tl_2O_3 pe suprafaţa unui anod; (c) Tl(I), sub formă de taliu metalic pe suprafaţa catodului. Se cunoaşte intensitatea curentului aplicat în timpul electrolizei, i = 1,20 A.*

---

4. *O probă cântărind 0,1309 g şi care conţine numai $CHCl_3$ şi CH_2Cl_2 s-a dizolvat în metanol şi s-a supus electrolizei într-o celulă cu catod de mercur. Potenţialul catodului s-a menţinut la valoarea constantă de –1,8 V vs ECS. Ambii compuşi se transformă prin electroliză în metan. Să se calculeze conţinutul procentual al constituenţilor probei dacă în transformarea lor cantitativă s-au consumat 613,97 C.*

---

5. *O probă de 0,1516 g acid organic de puritate analitică a fost neutralizată complet prin titrare cu ionul hidroxil produs prin electroliză la curent constant (0,401 A) într-un interval de timp de 5 min şi 24 s. Să se calculeze echivalentul electrochimic al acidului.*

Bibliografie

1. E. Bishop, *Coulometric Analysis*, în C. L. Wilson, D. W. Wilson (coord.), *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. IID, Elsevier, Amsterdam, 1975.
2. G. W. C. Milner, G. Phillips, *Coulometry in Analytical Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1967.
3. K. Abresch, I. Claasen, *Coulometric Analysis*, Chapman and Hall, London, 1965.
4. J. Lindsey, *Electrodeposition*, în C. L. Wilson, D. W. Wilson (coord.), *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1964, vol. IIA, p. 7 - 173.

CAPITOLUL 8

METODE DE SEPARARE ŞI ANALIZĂ BAZATE PE MIGRAREA ÎN CÂMP ELECTRIC

8.1. Principii generale

O problemă esenţială în chimia analitică este separarea componenţilor probei în vederea evitării interferenţelor mutuale. În aceste sens, metodele cromatografice reprezintă clasa de metode de separare cu cele mai numeroase aplicaţii. În metodele cromatografice, proba (în stare lichidă sau gazoasă) este antrenată de un fluid purtător de-a lungul unei coloane (tub) conţinând faza staţionară (lichidă sau solidă). Componenţii probei interacţionează reversibil cu faza staţionară, formând temporar legături de tip necovalent. În acest fel, faza staţionară exercită un efect retardant asupra solutului. Efectul retardant este cu atât mai accentuat cu cât legătura solut - fază staţionară este mai puternică. Ca urmare, pe măsură ce proba se deplasează de-a lungul coloanei cromatografice, se produce separarea componenţilor, care se grupează în zone distincte. Fiecare zonă se deplasează cu o viteză specifică, determinată de afinitatea componentului respectiv faţă de faza staţionară. La ieşirea din coloană, fiecare component este detectat cu ajutorul unui detector nespecific. Timpul necesar unui component pentru a traversa coloana (denumit timp de retenţie) permite identificarea acestuia, pe când intensitatea semnalului generat de detector se utilizează pentru determinarea concentraţiilor, pe baza unor grafice de etalonare.

O clasă distinctă de metode de separare se bazează pe migrarea particulelor încărcate electric, sub influenţa unui câmp electric. Separarea se produce ca o consecinţă a faptului că viteza de deplasare a particulei încărcate depinde de sarcină şi dimensiunea geometrică. Metoda de separare respectivă se numeşte **electroforeză** şi a debutat în mod spectaculos în 1937 prin lucrările lui A. Tiselius privind separarea proteinelor din serul sanguin.

Separarea electroforetică se poate aplica în egală măsură ionilor simpli sau particulelor coloidale, această ultimă categorie incluzând macromolecule de origine biologică[28].

[28] E. Jercan, *Electroforeza*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1983.

Iniţial s-a recurs la separarea electroforetică în soluţie liberă. În acest caz, migrarea este perturbată de convecţia spontană, provocată de mici diferenţe de temperatură şi densitate. De aceea, electroforeza se realizează în condiţii optime dacă soluţia este impregnată într-un gel (agaroză sau poliacrilamidă) sau într-un material poros (hârtie specială). Un caz limită este reprezentat de electroforeza în tub capilar cu diametrul interior sub 0,1 mm. **Electroforeza pe capilară** (EC) reprezintă cea mai recentă versiune a metodei de separare electroforetice, fiind dezvoltată după 1980. Această metodă prezintă avantaje substanţiale în comparaţie cu versiunile clasice. De aceea, acest capitol se referă în mod preponderent la electroforeza pe capilară. Parametrii geometrici ai sistemelor de separare în EC şi electroforeza pe gel sunt prezentaţi în Fig. 8.1.

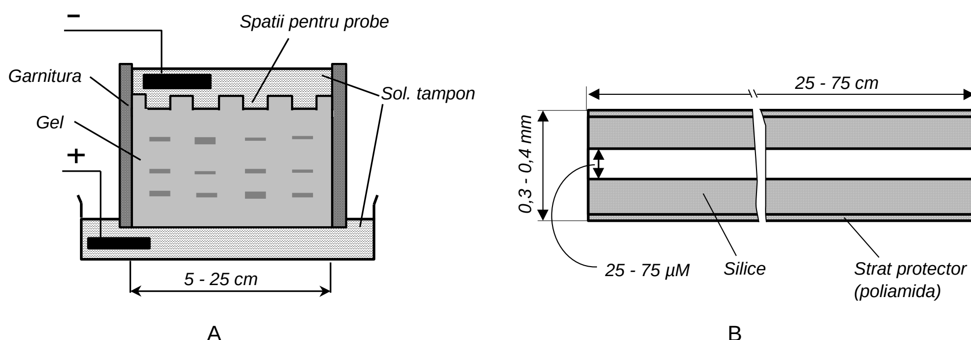
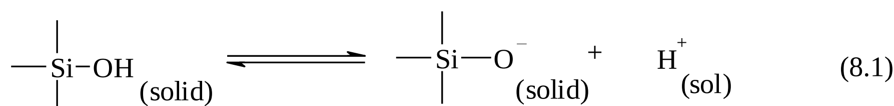


Fig. 8.1: Caracteristici geometrice ale sistemelor de separare prin electroforeză pe gel (A) şi electroforeza pe capilară (B).

8.2. Structura electrică a interfeţei solid-electrolit

Capilara utilizată în EC se confecţionează dintr-un material dielectric, care poate dezvolta o sarcină electrică superficială prin adsorbţie de ioni (Teflon) sau prin ionizarea unor grupări specifice. Al doilea caz este ilustrat de sticla de cuarţ (silice amorfă), utilizată în mod preponderent în EC. Materialele bazate pe oxid de siliciu conţin la suprafaţă grupări silanol, care, în contact cu o soluţie apoasă, disociază astfel:



$$-Si-OH_{(solid)} \rightleftharpoons -Si-O^{-}_{(solid)} + H^{+}_{(sol)} \qquad (8.1)$$

Gradul de disociere şi, implicit, sarcina negativă superficială, depind de pH, ceea ce determină importanţa deosebită a acestui parametru. În cazul silicei, ionizarea începe la pH > 4 şi este completă la pH în jur de 8.

Aşa cum se arată în Fig. 8.2 (A), apariţia unor sarcini electrice fixe la suprafaţa fazei solide determină acumularea unor ioni de semn contrar în stratul adiacent de soluţie. Se formează astfel un strat dublu-electric, asemănător celui de la interfaţa electrod metalic-soluţie (Fig. 3.4). În stratul de soluţie se disting două substraturi, deosebite prin gradul de mobilitate al ionilor. Ionii din stratul compact, aflaţi în contact direct cu suprafaţa solidă, sunt imobili, datorită atracţiei electrostatice puternice. Aceşti ioni nu compensează în întregime sarcina electrică opusă a suprafeţei solide. De aceea, un exces de ioni pozitivi există şi la distanţe mai mari, sarcina pozitivă în acest strat (numit strat difuz) scăzând asimptotic spre zero. Limita extremă a acestui strat nu poate fi definită precis, iar cationii din zona respectivă prezintă un anumit grad de mobilitate, datorită atracţiei mai slabe exercitate de suprafaţa încărcată negativ.

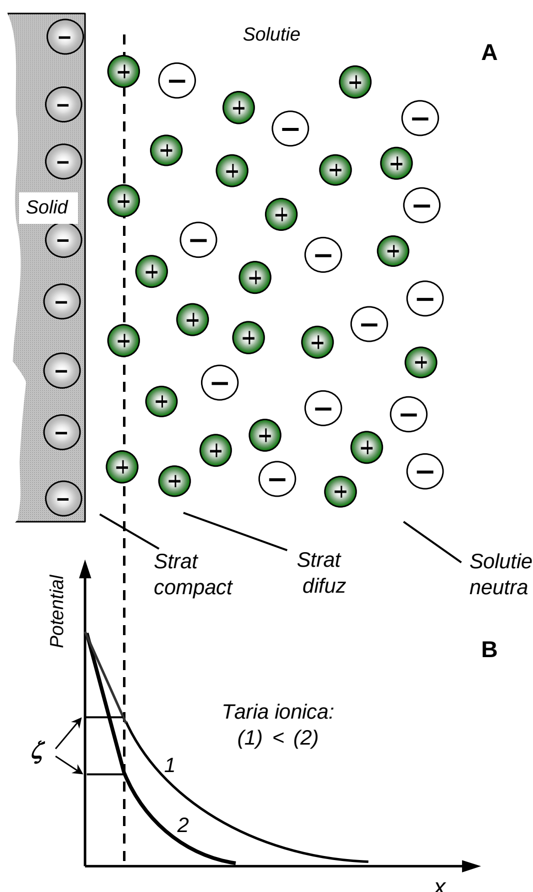


Fig. 8.2: (A) Structura stratului dublu-electric de la interfaţa solid-electrolit. (B) Variaţia potenţialului electric în funcţie de distanţă.

Deşi sarcinile electrice la interfaţă sunt distribuite neuniform, atracţia electrostatică face ca sistemul să fie neutru din punct de vedere electric, condiţie exprimată astfel:

$$q_s = q_c + q_d \qquad (8.2)$$

unde q reprezintă sarcina superficială (în C/cm^2) iar indicii s, c şi d se referă, respectiv, la faza solidă, stratul compact şi stratul difuz.

Fig. 8.2 (B) indică variaţia potenţialului electric în funcţie de distanţă (x). Cu cât densitatea sarcinilor electrice într-un anumit punct este mai mare, cu atât mai mare va fi potenţialul în punctul considerat. Deosebit de important este potenţialul zeta (ζ), definit la limita dintre stratul difuz şi stratul compact. Cantitatea de electricitate din stratul difuz este proporţională cu potenţialul zeta.

Distribuţia ionilor între cele două substraturi din faza lichidă depinde de tăria ionică a soluţiei (definită prin ecuaţia (3.11)). Astfel, creşterea concentraţiei sau sarcinii cationilor din soluţie măreşte probabilitatea ca aceştia să traverseze zona repulsivă a stratului difuz, crescând astfel termenul q_c din ecuaţia (8.2). Deoarece q_s rămâne constant, se va produce concomitent o micşorare a termenului q_d. Ca urmare, atât potenţialul zeta, cât şi grosimea stratului difuz scad cu creşterea tăriei ionice a soluţiei (Fig. 8.2 (B), curbele 1 şi 2).

8.3. Curgerea electroosmotică

Dacă se aplică un câmp electric orientat paralel cu interfaţa solid-soluţie (Fig. 8.3 (A)), cationii excedentari din stratul difuz se vor deplasa spre polul negativ, antrenând în mişcare lichidul adiacent. Mişcarea se propagă prin fricţiune până la distanţe relativ mari, iar în cazul unui tub capilar, întreaga coloană de lichid va fi pusă în mişcare. Acest fenomen se numeşte **curgere electroosmotică** sau electroosmoză.

Electroosmoza joacă un rol deosebit de important în ansamblul fenomenelor care formează baza separării prin electroforeză pe capilară şi necesită o analiză atentă.

Este evident că viteza de curgere creşte cu intensitatea câmpului electric E, definită astfel:

$$E = \frac{U}{l} \qquad (8.3)$$

unde U este tensiunea electrică aplicată între capetele capilarei iar l este lungimea acesteia.

De asemenea, forţa care antrenează lichidul în mişcare creşte cu cantitatea de electricitate din stratul difuz, exprimată prin valoarea potenţialului zeta.

Pe de altă parte, viteza de curgere este limitată de forţele de frecare între straturile de lichid adiacente. Forţa de frecare este dependentă de vâscozitatea lichidului, η.

Influenţa acestor parametri asupra **vitezei de curgere electroosmotică** (v_{EO}) se exprimă prin următoarea relaţie:

$$v_{EO} = \varepsilon_{diel} \frac{\zeta}{\eta} \cdot \frac{U}{l} \tag{8.4}$$

unde ε_{diel} reprezintă constanta dielectrică a lichidului. O mărime independentă de parametrii fizici U şi l este **mobilitatea electroosmotică**, u_{EO}, definită ca fiind viteza electroosmotică în cazul particular al unui câmp electric cu intensitatea de 1 V/cm:

$$u_{EO} = \varepsilon_{diel} \frac{\zeta}{\eta} \tag{8.5}$$

Ţinând cont de factorii care determină structura electrică a interfeţei solid-electrolit, rezultă că mobilitatea electroosmotică depinde de pH, care determină sarcina superficială totală, conform reacţiei (8.1). Totodată, prin acţiunea ei asupra potenţialului zeta, creşterea tăriei ionice determină scăderea mobilităţii.

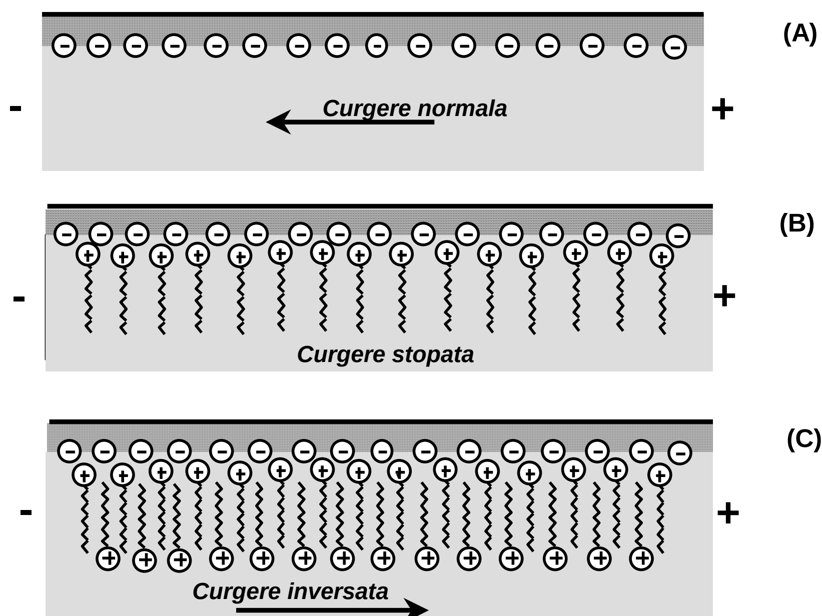


Fig. 8.3: Efectul surfactanţilor asupra curgerii electroosmotice. (A) Curgerea în absenţa unui surfactant. (B) Curgerea stopată, în absenţa mobilităţii electroosmotice. (C) Curgerea inversată, în exces de surfactant.

Mobilitatea electroosmotică poate fi influenţată, de asemenea, prin adaosuri de surfactanţi. Astfel de compuşi au molecula formată dintr-un fragment alifatic lung (n > 10), terminat cu o grupă polară sau ionică (de exemplu amoniu cuaternar). În contact cu capilara, un surfactant cationic se va orienta cu capătul

pozitiv spre suprafaţă, neutralizând parţial sau total sarcina electrică a acesteia. Se poate determina astfel diminuarea mobilităţii electroosmotice, până la încetarea completă a curgerii (Fig. 8.3 (B)). Un exces de surfactant suficient de mare duce la formarea unei structuri interfaciale bistratificate (Fig. 8.3 (C)), ceea ce are drept consecinţă inversarea sensului de curgere.

Este interesant să se compare curgerea electroosmotică cu curgerea obişnuită, datorată unei diferenţe de presiune. În cel de-al doilea caz (caracteristic metodelor cromatografice), frecarea lichidului cu pereţii conductei face ca viteza de curgere să varieze radial, după un profil parabolic (Fig. 8.4 (A)). În cazul curgerii electroosmotice, forţa care produce mişcarea lichidului se dezvoltă la interfaţă şi scade spre axul conductei, ceea ce determină un profil de curgere aplatizat (Fig. 8.4 (B)). Această caracteristică împiedică dispersarea probei pe parcursul curgerii, făcând ca separarea electroforetică să aibă, în general, o rezoluţie superioară separării cromatografice.

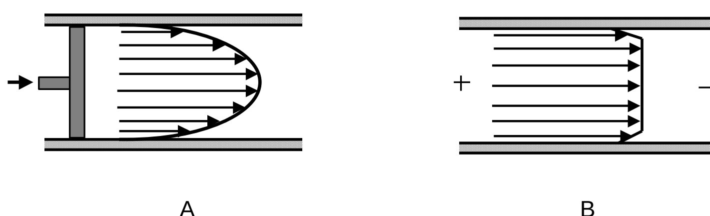


Fig. 8.4: (A) Profilul de curgere laminară a fluidului sub acţiunea unei diferenţe de presiune. (B) Profilul de curgere în cazul curgerii electroosmotice.

8.4. Electroforeza

Electroforeza este denumirea atribuită fenomenului de deplasare a particulelor coloidale sub influenţa unui câmp electric. Deplasarea este condiţionată de existenţa unei sarcini electrice proprii a particulei coloidale. Spre deosebire de ionii simpli, a căror sarcină electrică nu depăşeşte câteva unităţi elementare, particulele coloidale pot căpăta o sarcină electrică foarte mare. Originea sarcinii electrice depinde de natura coloidului şi se poate datora unor procese de ionizare (cazul proteinelor) sau adsorbţiei de ioni pe suprafaţa particulei (în cazul coloizilor de tipul solid amorf sau cristalin). Indiferent de originea sarcinii electrice, aceasta conduce la formarea unui strat dublu-electric de tipul celui reprezentat în Fig. 8.2. Sub influenţa unui câmp electric, ionii din stratul difuz se vor deplasa spre polul de semn contrar, pe când particula, împreună cu stratul compact, se vor deplasa în direcţie opusă. Sarcina efectivă a particulei, ($q_s - q_c$) va fi egală, în valoare absolută, cu sarcina electrică din stratul difuz, q_d, aceasta determinând viteza de deplasare a particulei sub

influenţa unui câmp electric. Situaţia este, prin urmare, analogă cu cea din cazul electroosmozei, cu excepţia faptului că particula solidă se va afla în mişcare, pe când soluţia rămâne imobilă.

Viteza de deplasare electroforetică, v_{EF}, este dată de o relaţie analogă cu relaţia (8.4), la care se adaugă un factor de corecţie, γ, dependent de forma şi dimensiunea particulei (ecuaţia (8.6)). În mod analog cu ecuaţia (8.5) se defineşte **mobilitatea electroforetică**, u_{EF}, prin relaţia (8.7):

$$v_{EF} = \gamma \varepsilon_{diel} \frac{\zeta}{\eta} \cdot \frac{U}{l} \tag{8.6}$$

$$u_{EF} = \gamma \varepsilon_{diel} \frac{\zeta}{\eta} \tag{8.7}$$

Se observă că, spre deosebire de ionii simpli, a căror mobilitate depinde de sarcina totală, mobilitatea particulelor coloidale depinde de sarcina electrică localizată în stratul difuz şi exprimată prin potenţialul zeta. Acest parametru poate fi modificat prin ajustarea unor parametri experimentali (pH, compoziţie ionică, proprietăţile solventului, adaos de surfactanţi) în scopul optimizării procesului de separare prin electroforeză.

Electroosmoza şi **electroforeza** fac parte din clasa **fenomenelor electrocinetice**, cunoscute şi sub denumirea de fenomene electro-hidrodinamice.

8.5. Separarea prin electroforeză în tub capilar

Schema unei instalaţii experimentale pentru electroforeză în tub capilar este prezentată în Fig. 8.5. Tubul capilar (1), umplut cu o soluţie-tampon, are capetele introduse în rezervoarele 2 şi 2', care conţin aceeaşi soluţie. Electrozii metalici (3, 3'), conectaţi la o sursă de tensiune (4), servesc pentru aplicarea unui câmp electric cu intensitate mare (peste 100 V/cm). Datorită acestuia, are loc curgerea electroosmotică, orientată de la 2 spre 2', în cazul unei capilare cu sarcina superficială negativă.

Pentru a se introduce proba în capilară, se substituie pentru câteva momente rezervorul 2 cu containerul 5, ceea ce asigură aspirarea prin curgere electroosmotică a unei mici cantităţi de soluţie (1 - 50 nl).

În continuare, se readuce rezervorul 2 în poziţia iniţială şi se continuă aplicarea tensiunii între electrozi. Soluţia tampon (fluid purtător) va antrena în mişcare proba, sub forma unui "piston" de lichid cu lungime de circa 1 - 10 mm.

Viteza aparentă a fiecărui solut (v_a) rezultă din însumarea algebrică a vitezei proprii de migrare a solutului (v), cu viteza de curgere electroosmotică (v_{EO}):

$$v_a = v + v_{EO} \tag{8.8}$$

Viteza proprie, v, este dată de relaţia (4.6) pentru ioni simpli şi, respectiv, relaţia (8.6) pentru particule coloidale. Ţinând seama de aceasta, viteza aparentă se va exprima prin relaţia (8.9), care pune în evidenţă mobilitatea aparentă a solutului, u_a, definită prin relaţia (8.10):

$$v_a = (u_{EF} + u_{EO}) \cdot \frac{U}{l} \tag{8.9}$$

$$u_a = u_{EF} + u_{EO} \tag{8.10}$$

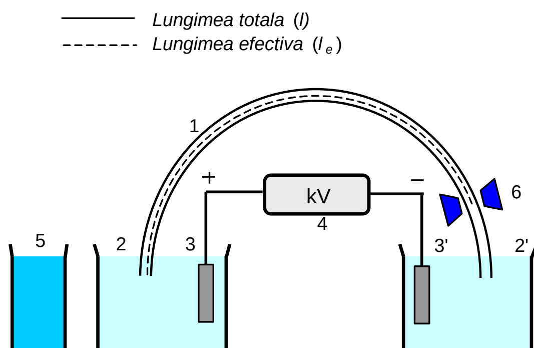


Fig. 8.5: Schema instalaţiei experimentale pentru electroforeză în tub capilar: (1) tub capilar termostatat; (2), (2') rezervoare cu soluţie tampon; (3), (3') electrozi metalici; (4) sursă de tensiune înaltă; (5) proba; (6) detector.

În Fig. 8.6 se arată compunerea vitezelor în funcţie de sarcina solutului. Pentru specii neutre, $v_a = v_{EO}$, ceea ce face imposibilă separarea lor. În cazul speciilor încărcate electric, deplasarea se face cu viteze diferenţiate, determinate de sarcină şi dimensiunea geometrică. Rezultă că, pe măsură ce se deplasează de-a lungul capilarei, proba se scindează într-o serie de zone distincte. Fiecare zonă conţine un anumit solut, exceptând componenţii neutri, care formează o zonă comună (Fig. 8.6). Datorită dispunerii pe zone a componenţilor probei, această variantă a electroforezei pe capilară poartă denumirea de **electroforeză zonară**.

Odată realizată separarea, determinarea componenţilor se poate efectua fără restricţii privind selectivitatea detectorului. Pe măsură ce zonele trec succesiv prin dreptul detectorului, semnalul generat de acesta (*y*) va înregistra valori maxime, evidente pe graficul *y* - *t* (Fig. 8.7).

Dacă pentru o specie anionică este valabilă relaţia: $|v| > v_{EO}$, atunci migrarea acesteia se face în sens opus direcţiei de curgere, iar specia respectivă nu poate fi determinată.

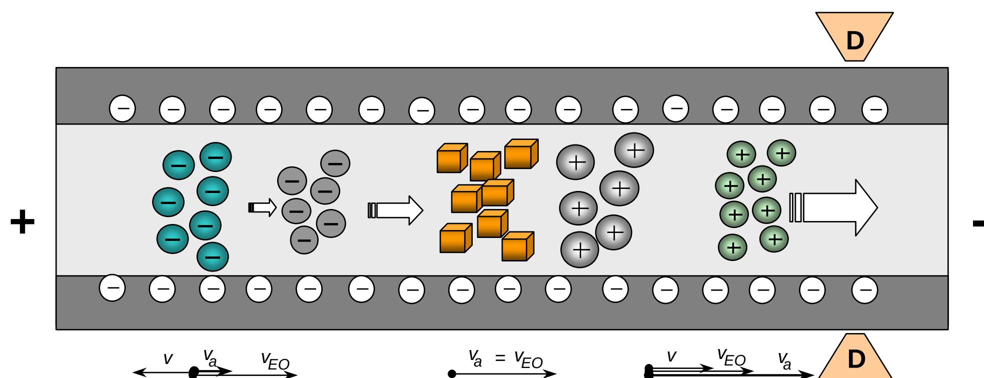


Fig. 8.6: Deplasarea substanţelor dizolvate în tubul capilar, sub influenţa câmpului electric.

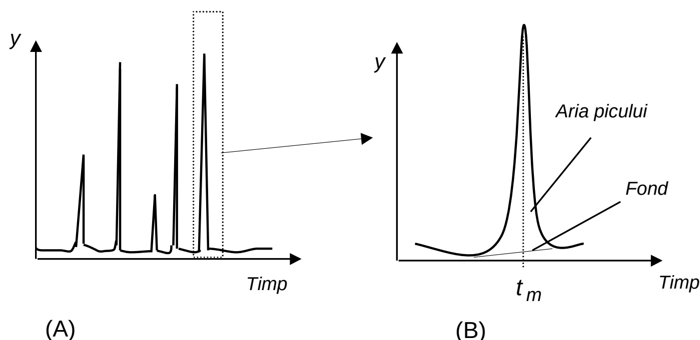


Fig. 8.7: Prezentarea datelor în electroforeza în tub capilar. (A) Curba semnal funcţie de timp (electroferograma). (B) Parametrii analitici caracteristici: timpul de migrare, t_m, şi aria picului.

Fiecare zonă este caracterizată prin **timpul de migrare** (t_m), definit ca fiind timpul scurs de la introducerea probei în capilară până la sosirea zonei respective în dreptul detectorului.

În acest interval de timp, solutul respectiv a parcurs distanţa l_e (Fig. 8.5) cu o viteză conformă relaţiei (8.9). Rezultă că:

$$t_m = \frac{l_e}{v_a} = \frac{l \cdot l_e}{U \cdot (u_{EF} + u_{EO})} \tag{8.11}$$

Timpul de migrare permite identificarea componenţilor probei prin comparaţie cu soluţii standard (Fig. 8.8).

Pentru a se determina concentraţia, se utilizează aria picului, aşa cum se indică în Fig. 8.7 (B), făcându-se totodată corecţia pentru semnalul de fond. Concentraţia analitului se determină cu ajutorul unui grafic de etalonare, folosind date experimentale pentru o serie de soluţii-etalon.

În versiunea EC prezentată anterior, separarea se realizează exclusiv pe baza diferenţelor de mobilitate. Un factor de selectivitate suplimentar se creează dacă tubul capilar se umple cu un gel. Acesta poate fi constituit dintr-o reţea dezordonată de macromolecule legate prin legături de hidrogen (agaroză) sau prin punţi covalente (bis-poliacrilamidă). În unele situaţii se preferă un sistem format din macromolecule libere (poliacrilamidă sau metilceluloză). Un astfel de sistem conţine interstiţii de dimensiuni moleculare, care exercită un efect de sitare (sau cernere) asupra componenţilor probei. Deplasarea componenţilor probei va fi încetinită de aceste interstiţii. Efectul de frânare este cu atât mai accentuat cu cât dimensiunea particulei de analit este mai mare. Intervenţia parametrului dimensional, alături de mobilitatea electroforetică, măreşte în mod considerabil rezoluţia separării. Mărimea şi densitatea interstiţiilor depinde de compoziţia chimică şi de modul de preparare a gelului, ceea ce permite optimizarea condiţiilor de separare.

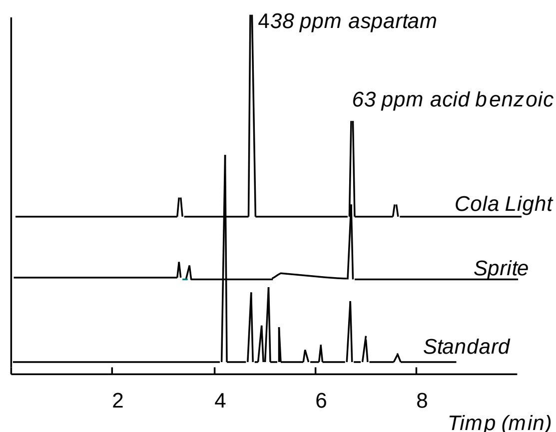
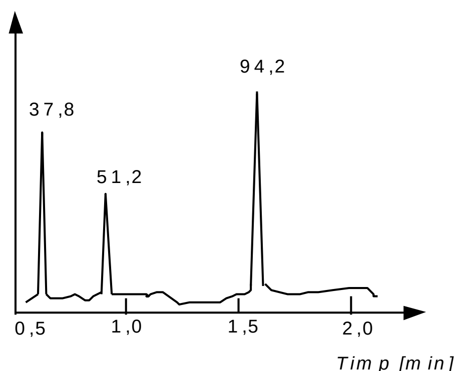


Fig. 8.8: Determinarea unor aditivi în băuturile răcoritoare prin electroforeză pe capilară. Fluid purtător: sistem tampon borat 20 mM, pH 9,4. Lungimea efectivă a capilarei, 56 cm. Lungimea tubului capilar, 64,5 cm. Diametrul interior al capilarei, 50 µm. Introducerea probei: procedeul hidrodinamic, 50 mbar·s. Temperatura, 25°C. Tensiunea, 30 kV. Detecţie spectrofotometrică la 192 nm. *Adaptat cu permisiune după R. Schuster, A. Gratzfeld-Hüsgen, Hewlett-Packard Application Note No. 5963-1122E (Copyright ©1994 Hewlett-Packard Co.).*

Exemplu de calcul: determinarea mobilităţii electroforetice cu ajutorul datelor experimentale din figura de mai jos. Parametrii experimentali sunt: tensiunea aplicată, U = 20 kV; lungimea coloanei, l = 60 cm; lungimea efectivă, l_e = 50 cm. Calculul mobilităţii aparente, u_a, s-a efectuat cu ajutorul ecuaţiei (8.11) iar mărimea u_{EF} s-a calculat cu relaţia (8.10), unde u_{EO} este egal cu valoarea mărimii u_a pentru solutul neutru. Se remarcă valoarea negativă a mobilităţii electroforetice în cazul solutului cu sarcină ionică negativă. Semnul minus arată că migrarea electroforetică este dirijată în sens opus faţă de migrarea electroosmotică.



Date experimentale şi valori calculate ale mobilităţii electroforetice

Sarcina solutului	Timpul de migrare [s]	u_a [cm²/Vs]	u_{EF} [cm²/Vs]
Pozitiva	37,8	$3,97 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$
Zero	51,2	$2,93 \cdot 10^{-3}$	0
Negativa	94,2	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$-1,34 \cdot 10^{-3}$

8.6. Cromatografia electrocinetică micelară (CEM)

Electroforeza zonară nu poate realiza separarea componentelor neutre ale probei, aplicaţiile acestei metode fiind limitate la specii încărcate electric. Această restricţie se elimină dacă sistemul tampon purtător conţine un surfactant în concentraţie suficient de mare pentru a forma asociaţii micelare (micelii). Un exemplu tipic în acest sens este anionul dodecil sulfoniu ($C_{12}H_{23}$-SO_3^-), disponibil ca sare de sodiu (dodecil sulfat de sodiu, SDS). La concentraţii superioare unei anumite limite (numită concentraţie critică de micelizare), astfel

de compuşi formează agregate moleculare, în care fragmentele alifatice hidrofobe se asociază prin legături slabe, de tipul van der Waals, expunând spre exterior gruparea ionică hidrofilă. Rezultă astfel o particulă ionică, care este denumită micel. Miceliile sunt stabile în mediu apos şi pot lega reversibil alţi componenţi ai soluţiei, prin interacţiuni hidrofobe sau electrostatice. Astfel, un solut având în moleculă fragmente hidrofobe se poate ataşa prin forţe van der Waals la zona centrală, hidrofobă, a unui micel. Acest proces este analog procesului de distribuţie a unui solut între doi solvenţi nemiscibili.

În cursul separării electroforetice, miceliile se deplasează cu o viteză proprie, v_M , dependentă de sarcina şi dimensiunea lor. În aceste condiţii un solut oarecare va oscila între două stări: moleculă liberă (cu viteza de deplasare v_{EO}) sau moleculă ataşată la un miceliu (cu viteza de deplasare v_M). În cazul SDS, datorită sarcinii negative a miceliilor, viteza acestora este mai mică decât viteza de curgere electroosmotică. În felul acesta, miceliile exercită un efect de frânare, acţionând ca agent retardant. Cu cât un solut este legat mai puternic de micelii, cu atât timpul mediu petrecut de acesta în asociaţie cu miceliile este mai mare (legatura putându-se rupe şi reface de nenumărate ori pe parcursul separării). Rezultă că efectul de retardare este cu atât mai puternic cu cât creşte stabilitatea asociaţiei solut-micel. Ca urmare, timpul de migrare pentru un anumit solut va fi cuprins între timpul de migrare al miceliilor (limita maximă) şi timpul necesar pentru transportul speciilor neutre în absenţa miceliilor (limita minimă, Fig. 8.9). Acesta din urmă este determinat exclusiv de viteza de curgere electroosmotică.

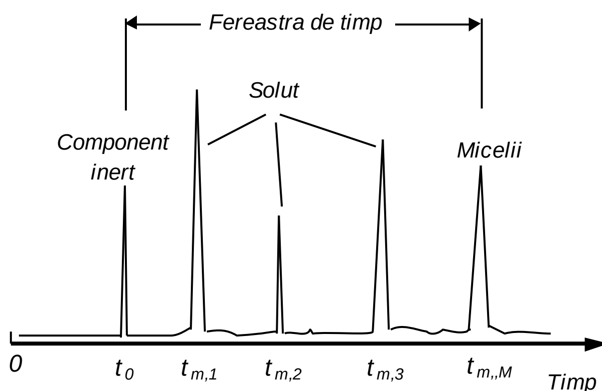


Fig. 8.9: Parametrii separării prin cromatografie electrocinetică micelară.

Această metodă se aseamănă cu cromatografia prin faptul că solutul, antrenat în mişcare de un fluid purtător, suferă un efect de frânare prin interacţiuni cu un agent retardant. În cazul cromatografiei, agentul retardant (denumit fază staţionară) este imobilizat pe suprafaţa coloanei cromatografice sau pe microparticule solide, care constituie umplutura coloanei.

Dimpotrivă, în cazul CEM, agentul retardant este el însuşi un solut, care se deplasează cu o viteză caracteristică. Ca urmare, modificarea proprietăţilor agentului retardant se poate realiza cu uşurinţă, ceea ce conferă metodei un grad de flexibilitate foarte mare. La aceasta se adaugă rezoluţia net superioară celei caracteristice pentru metodele cromatografice.

Un exemplu de aplicare a CEM este prezentat în Fig. 8.10.

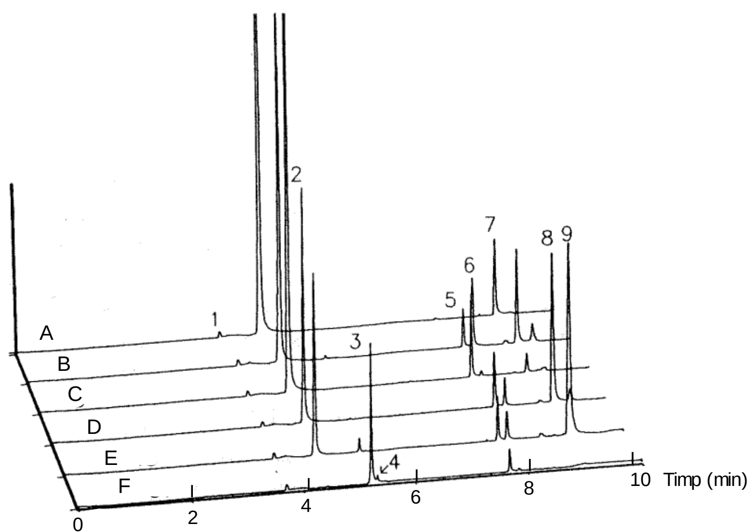


Fig. 8.10: Separarea şi identificarea componenţilor unor amestecuri de explozivi (A - F) prin CEM. Componente: 1) etanol; 2) nitroglicerina; 3) 2,4-dinitrotoluen; 4) 2,6-dinitrotoluen; 5) difenilamina; 6) N-nitrozodifenilamina; 7) 2-nitrodifenilamina; 8) etilcentralit; 9) dibutilftalat. Condiţii experimentale: capilară de silice cu diametrul interior de 100 μM şi lungimea efectivă de 62 cm; sistem tampon borat (2,5 mM) + dodecilsulfat de sodiu (25 mM); tensiune electroforetică, 20 kV; injectare electroforetică la 5 kV, timp de 2 s. Detecţie prin absorbţia radiaţiei la lungimea de undă de 200 nm. *Adaptat cu permisiune după D. M. Northrop, D. E. Martire, W. A. MacCrehan, Anal. Chem.,* ***63*** *(1991) 1038 (Copyright ©1991 American Chemical Society).*

8.7. Aspecte experimentale

Principalele componente ale instalaţiei experimentale sunt prezentate în Fig. 8.5. În cele ce urmează vor fi date câteva detalii privind două etape importante: detecţia şi introducerea probelor în capilară.

8.7.1. Detecţia

Metoda de detecţie cu cele mai numeroase aplicaţii se bazează pe **absorbţia luminii în domeniul ultraviolet-vizibil** (200 - 800 nm). În acest scop, un fascicul de lumină cu intensitatea P_0 şi lungimea de undă adecvată, este trimis prin coloana de lichid (Fig. 8.11 (A)). Radiaţia este parţial absorbită de analit, într-o proporţie dependentă de concentraţia acestuia. Intensitatea fasciculului emergent (P) se măsoară cu ajutorul unei fotodiode, iar semnalul analitic propriu-zis este absorbanţa, A, definită astfel:

$$A = log\frac{P_0}{P}$$

Absorbanţa este direct proporţională cu concentraţia speciei absorbante (legea Lambert-Beer).

Dacă analitul nu are proprietăţi absorbante, se poate recurge la detecţia indirectă, cu ajutorul unei substanţe absorbante ionice, adăugate în fluidul purtător. Prezenţa analitului în zona de detecţie este indicată de o scădere a absorbanţei.

Detecţia bazată pe fluorescenţă (Fig. 8.11 (B)) se realizează prin dirijarea unui fascicul de lumină spre zona de detecţie. Moleculele analitului absorb energie radiativă şi trec într-o stare excitată. Ulterior, o parte din energia de excitare se transferă mediului iar restul se emite sub formă de radiaţie cu lungimea de undă mai mare decât cea a radiaţiei incidente. Intensitatea radiaţiei emise prin fluorescenţă constituie semnalul analitic. Această metodă necesită, de obicei, derivatizarea componenţilor probei.

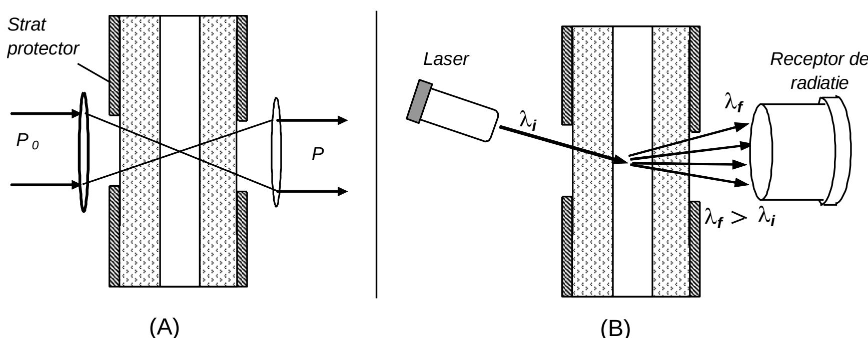


Fig. 8.11: Sisteme de detecţie bazate pe absorbţia radiaţiei în domeniul ultraviolet-vizibil (A) sau pe fluorescenţă (B).

Detecţia compuşilor ionici se poate realiza prin **metoda conductometrică**. Fig. 8.12 (A) prezintă un detector conductometric cu cuplaj capacitiv (Secţiunea 4.3), care constă din doi electrozi tubulari plasaţi în jurul tubului capilar. Distanţa

dintre electrozi este de câţiva mm şi defineşte volumul de detecţie. Detectorul conductometric de tip capacitiv se operează la o frecvenţă mare, pentru a se obţine un semnal uşor măsurabil. Detecţia conductometrică se realizează în condiţii optime atunci când există diferenţe mari între mobilitatea analitului şi cea a ionilor care compun sistemul-tampon.

Metodele anterioare realizează detecţia direct, pe tubul capilar. Există, în plus, o serie de metode în care detecţia se efectuează după ieşirea fluidului din capilară. Din această categorie fac parte metoda de detecţie amperometrică, cea potenţiometrică şi spectrometria de masă. Evident, în acest caz, lungimea efectivă este egală cu lungimea tubului capilar.

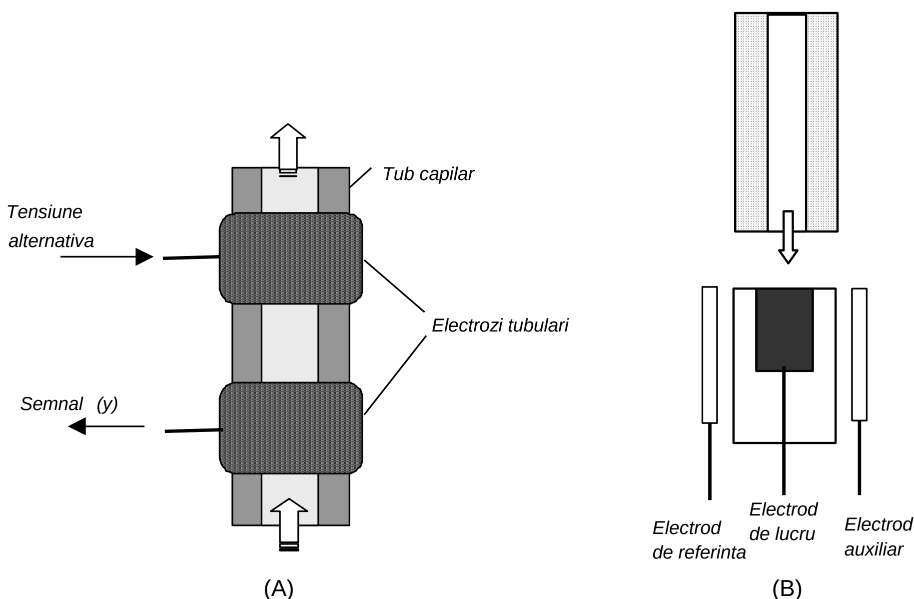


Fig. 8.12: (A) Detector conductometric. (B) Detector amperometric de tip "wall-jet". Săgeţile indică direcţia de curgere a soluţiei.

Detecţia amperometrică se poate efectua cu ajutorul unui ultramicroelectrod plasat în apropierea capătului terminal al capilarei şi dispus astfel încât lichidul să curgă de-a lungul suprafeţei acestuia (Fig. 8.12 (B)). Această metodă prezintă un anumit grad de specificitate, deoarece se aplică numai compuşilor electrochimic-activi, iar selecţia judicioasă a potenţialului de electrod permite eliminarea unor eventuale interferenţe (Fig. 8.13). Totodată, metoda amperometrică se caracterizează printr-o limită de detecţie foarte joasă.

Detecţia potenţiometrică, cu ajutorul unor electrozi ion-selectivi miniaturali, se află încă în stadiu de dezvoltare, fiind susceptibilă de numeroase aplicaţii.

Metodele electrochimice de detecţie[29] prezintă avantajul că necesită o instrumentaţie relativ simplă şi permit detecţia directă a unor specii chimice care nu au proprietatea de a absorbi lumina.

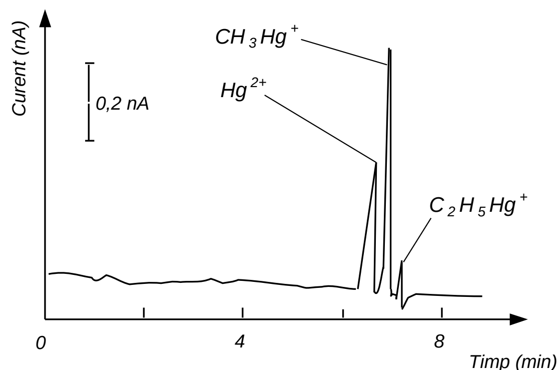


Fig. 8.13: Determinarea unor specii ale mercurului prin electroforeză cu detecţie amperometrică. Proba conţine 63 ng/l Hg^{2+}, 8 µg/ml CH_3Hg^+ şi 6 µg/ml $C_2H_5Hg^+$. Condiţii experimentale: diametrul capilarei: 65 µm; sistem tampon: creatinină + acid acetic (pH 4,8); tensiunea electroforetică, 25 kV; electrod de lucru, microdisc de aur (25 µm diametru), polarizat la -0,2 V. Dacă electrodul se polarizează la -0,8 V, detecţia Hg^{2+} este perturbată de Cd^{2+}, iar ionul Cu^{2+} împiedică detecţia speciei $C_2H_5Hg^+$. *Adaptat cu permisiune după E. P. C. Lai, W. Zhang, X. Trier, A. Georgi, S. Kowalski, S. Kennedy, T.M. Muslim, E. Dabek-Zlotorzynska, Anal. Chim. Acta,* ***364*** *(1998) 63 (Copyright ©1998 Elsevier).*

Spectrometria de masă este metoda de detecţie care oferă cel mai amplu volum de informaţie asupra compoziţiei probei. În acest caz, jetul de fluid de la ieşirea coloanei este aspirat într-un spectrometru de masă. Identificarea componenţilor se realizează nu numai prin intermediul timpului de migrare, ci şi pe baza spectrului de masă caracteristic. Dacă doi componenţi nu pot fi separaţi electroforetic şi au timpi de migrare identici, ei pot fi totuşi identificaţi prin semnalele caracteristice din spectrul de masă comun. Aparatura necesitată de această metodă este, însă, cu mult mai costisitoare decât în cazurile precedente.

Limita de detecţie în electroforeza capilară depinde, în mare măsură, de metoda de detecţie, ca o consecinţă a faptului că volumul de probă supus analizei este extrem de mic. Valori orientative pentru limita de detecţie sunt grupate în Tabelul 8.1.

[29] T. Kappes, P. C. Hauser, *Electroanalysis*, **12** (2000) 165; A. Wang, Y. Fang, *Electrophoresis*, **21** (2000) 1281.

Tabelul 8.1: Limita de detecţie în electroforeza în tub capilar.

Metoda de detecţie	**Limita de detecţie masică (mol)**	**Limita de detecţie în unităţi de concentraţie (mol/l)**
Absorbţia radiaţiei (UV-Vis)	10^{-13} - 10^{-16}	10^{-5} - 10^{-8}
Fluorescenţă	10^{-15} - 10^{-17}	10^{-7} - 10^{-9}
Fluorescenţă cu excitare prin radiaţie de tip laser	10^{-18} - 10^{-19}	10^{-14} - 10^{-16}
Amperometrie	10^{-18} - 10^{-19}	10^{-10} - 10^{-11}
Conductometrie	10^{-15} - 10^{-16}	10^{-7} - 10^{-8}
Spectrometria de masă	10^{-15} - 10^{-17}	10^{-8} - 10^{-9}

8.7.2. Introducerea probei în tubul capilar

S-a menţionat deja (Secţiunea 8.5) **procedeul electrocinetic** de introducere a probei, care se realizează prin substituirea rezervorului 2 (Fig. 8.5) cu vasul care conţine proba (5). Atât migrarea analitului, cât şi curgerea electroosmotică contribuie la aspirarea probei în tubul capilar. Ca urmare, cantitatea introdusă depinde de mobilitatea electroforetică a fiecărui component. Pe de altă parte, mobilitatea electroosmotică depinde de proprietăţile probei, în ansamblu. De aceea, variaţii în compoziţia matricei afectează în mod defavorabil reproductibilitatea operaţiei de introducere a probei. Parametrii experimentali care determină volumul aspirat sunt durata de aspirare şi tensiunea aplicată.

Procedeul hidrodinamic de introducere a probei se bazează pe crearea unei diferenţe de presiune între capetele capilarei, vasul cu proba fiind plasat în locul rezervorului cu soluţie tampon 2 (Fig. 8.5). Diferenţa de presiune se poate realiza prin două metode: suprapresiune în vasul cu proba sau vacuum în rezervorul 2' (Fig. 8.5). Acelaşi efect se produce pe baza unei diferenţe de nivel între vasul cu proba şi rezervorul 2' (procedeul hidrostatic).

Dintre parametrii probei, doar vâscozitatea poate influenţa cantitatea introdusă în capilară. Ca urmare, procedeul hidrodinamic are o reproductibilitate mai bună decât cel electrocinetic. Cantitatea de probă aspirată se poate ajusta prin intermediul diferenţei de presiune şi a duratei de aspirare.

Dat fiind volumul foarte mic de probă care se introduce în tubul capilar (1 - 50 nl), reproductibilitatea rezultatelor analizei depinde de reproductibilitatea etapei de introducere a probei. Creşterea volumului are consecinţe favorabile asupra procesului de detecţie. Un volum prea mare de probă poate avea, însă, efecte nefavorabile, cum ar fi lărgirea sau deformarea picurilor.

8.8. Eficienţa şi rezoluţia separării electroforetice

Eficienţa unei metode de separare exprimă capacitatea metodei de a pune în evidenţă componente cu proprietăţi foarte apropiate. Eficienţa separării electroforetice se defineşte cu ajutorul unor concepte şi mărimi preluate de la metodele cromatografice.

Pentru a putea distinge două zone învecinate este necesar ca lărgimea fiecărei zone să fie cât mai mică. De regulă, lărgimea zonei este datorată unor fenomene aleatoare, ceea ce permite descrierea picului printr-o funcţie de tip Gauss:

$$y = \frac{k}{\sigma} exp\left[-\frac{(t - t_m)^2}{2\sigma^2} \right] \tag{8.12}$$

unde k este o constantă de etalonare a detectorului iar σ reprezintă dispersia (Fig. 8.14 (A)). Lărgimea picului, w (Fig. 8.14 (A)) este corelată cu dispersia astfel:

$$w = 4\sigma \tag{8.13}$$

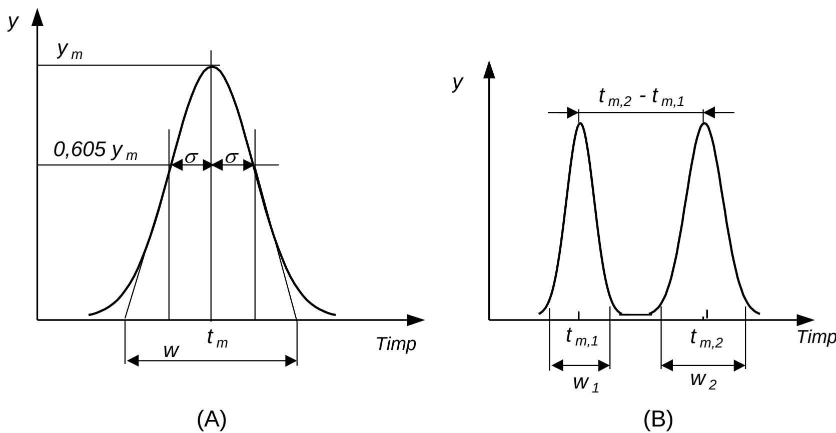


Fig. 8.14: Definirea parametrilor care exprimă eficienţa şi rezoluţia unei separări electroforetice.

Eficienţa separării este cu atât mai mare cu cât σ este mai mic. În practică, se obişnuieşte a se exprima eficienţa separării cu ajutorul unor mărimi corelate cu dispersia, anume, numărul de talere teoretice, N, sau înălţimea talerului teoretic, H:

$$N = \left(\frac{l_e}{\sigma} \right)^2 \tag{8.14a}$$

$$H = \frac{l_e}{N} \quad (8.14b)$$

Capacitatea de a separa doi componenţi cu picuri învecinate se exprimă prin mărimea denumită rezoluţie, R, care se defineşte astfel (Fig. 8.14 (B)):

$$R = \frac{t_{m,2} - t_{m,1}}{(w_1 + w_2)/2} = \frac{t_{m,2} - t_{m,1}}{4\sigma} \quad (8.15)$$

Forma finală a ecuaţiei (8.15) rezultă din faptul că $w_1 \cong w_2$ pentru două picuri învecinate. Rezoluţia indică, sub forma unei valori numerice, selectivitatea metodei. Se observă că o creştere a dispersiei are ca efect micşorarea rezoluţiei.

Mărimea dispersiei depinde de factori intrinseci, ca şi de o serie de parametri experimentali.

Din prima categorie face parte fenomenul de difuziune moleculară. Datorită gradienţilor de concentraţie de la limitele zonei, componenţii probei difuzează în ambele direcţii, ceea ce conduce la lărgirea treptată a zonei pe măsură ce aceasta avansează în capilară. Acest proces este inevitabil, iar efectul de lărgire este cu atât mai marcat cu cât timpul de migrare este mai îndelungat. Dispersia moleculară este direct proporţională cu coeficientul de difuziune al solutului.

Dintre parametrii experimentali care influenţează rezoluţia, trebuie menţionat mai întâi lungimea stratului de probă introdus în capilară (w_i). Dacă aceasta este mai mare decât dispersia moleculară (în unităţi de lungime aceasta este dată de produsul $w \times v_a$), atunci eficienţa şi rezoluţia vor fi alterate. De aceea, se recomandă ca w_i să nu depăşească 1 - 2 % din lungimea capilarei.

Încălzirea coloanei de lichid prin efect Joule poate produce gradienţi de temperatură şi, în consecinţă, mişcări dezordonate ale lichidului. Acestea duc la creşterea dispersiei, dar o bună termostatare, ca şi menţinerea tensiunii sub anumite limite, previne astfel de efecte.

Adsorbţia solutului pe suprafaţa capilarei conduce, de asemenea, la etalarea zonei pe o distanţă mai mare. Adsorbţia se poate datora unor interacţiuni electrostatice între solut şi suprafaţă. În acest caz, se poate recurge la diminuarea sarcinii superficiale prin modificarea pH-ului sau a concentraţiei tamponului. Creşterea tăriei ionice conduce la diminuarea mobilităţii electroosmotice, reducându-se astfel efectul de frânare a solutului datorat adsorbţiei.

Modificarea structurii chimice a suprafeţei este o altă cale de a preveni efectele negative ale adsorbţiei.

În sfârşit, trebuie menţionată electrodispersia, datorată unor diferenţe mari între rezistenţa electrică a zonei şi cea a fluidului purtător. Electrodispersia face ca picurile să aibă o formă asimetrică.

În comparaţie cu metodele cromatografice, eficienţa electroforezei în tub capilar este în general mult superioară, datorită profilului de curgere aplatizat (Fig. 8.4). Difuziunea moleculară are efecte comparabile în ambele metode iar alte cauze de alterare a rezoluţiei electroforetice pot fi menţinute sub control prin optimizarea condiţiilor experimentale.

8.9. Aplicaţii analitice ale electroforezei în tub capilar

Electroforeza zonară permite determinarea de compuşi ionici organici, anorganici sau de natură biologică. Dacă se recurge la cromatografia electrocinetică micelară, domeniul de aplicare se extinde şi la compuşi neionici de diferite provenienţe.

Astfel de aplicaţii sunt deosebit de importante în diverse domenii ştiinţifice sau tehnologice, ca, de exemplu biologia moleculară, farmacologia şi tehnologia produselor farmaceutice, industria alimentară şi controlul poluării mediului.

Bibliografie

1. F. Foret, L. Kriváková, P. Bocek, *Capillary Zone Electrophoresis*, VCH, Weinheim, 1993.
2. J. P. Landers (coord.), *Handbook of Capillary Electrophoresis*, ediţia a 2-a, Boca Raton, CRC Press, 1997.
3. S. M. Lunte, D. M. Radzik (coord.), *Pharmaceutical and Biomedical Applications of Capillary Electrophoresis*, în *Progress in Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, Vol. 2, Pergamon, Oxford, 1996.
4. R. Weinberger, *Practical Capillary Electrophoresis*, Academic Press, San Diego, 2000.
5. R. A. Frazier, J. M. Ames, H. E. Nursten, *Capillary Electrophoresis for Food Analysis: Method Development*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000.

SOLUŢIILE PROBLEMELOR

Capitolul 4

---

1) $L_{KCl} = 1/R_{KCl}$; $L_{KCl} = \theta\lambda_{KCl}$; $\theta = 1/(R_{KCl}\,\lambda_{KCl}) = 0{,}0078\ m$
$L_{NaCl} = \theta\lambda_{NaCl}$; $\lambda_{NaCl} = 1/(R_{NaCl}\theta) = 2{,}2465\ Sm^{-1}$; $\Lambda_{NaCl} = \lambda_{NaCl}/c$;
$c = 0{,}2\ mol\cdot l^{-1} = 0{,}2\cdot 10^{3}\ mol\cdot m^{-3}$; $\Lambda_{NaCl} = 11{,}2325\ \cdot 10^{-3}\ S\cdot m^{2}\cdot mol^{-1}$.

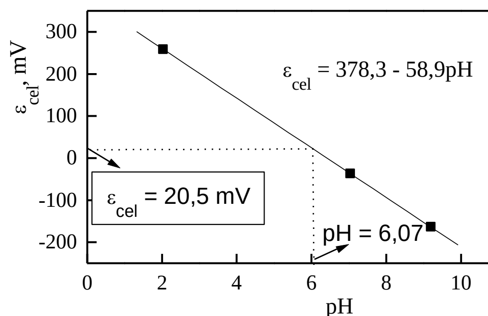
---

2) $AgCl_{(s)} \leftrightarrow AgCl_{(aq)} \leftrightarrow Ag^{+} + Cl^{-}$; $K_s = [Ag^{+}]\,[Cl^{-}] = S^{2}_{AgCl}$; $1/50 = L_{AgCl} + L_{H2O}$; $L_{AgCl} = 1/50 - 1/100 = 10^{-2}\ S$; $L_{AgCl} = \theta\lambda_{AgCl} = \theta\Lambda_{AgCl}\,S_{AgCl} = \theta\,S_{AgCl}(\Lambda_{Ag} + \Lambda_{Cl})$; $S_{AgCl} = 1{,}49\ \cdot 10^{-2}\ mol\cdot m^{-3} = 1{,}49\ \cdot 10^{-5}\ mol\cdot l^{-1}$; $K_s = 2{,}24\cdot 10^{-10}\ mol^{2}\cdot l^{-2}$.

Capitolul 5

---

1) *Se recomandă reprezentarea grafică a datelor conform modelului alăturat. pH-ul probei necunoscute se poate determina prin interpolare grafică (metodă mai puţin precisă) sau pe baza ecuaţiei funcţiei de etalonare a electrodului de sticlă (înscrisă în graficul alăturat), determinată prin metoda celor mai mici pătrate.*



---

2) *T.E.M. pentru proba de apă reziduală (volumul V_o) este $\varepsilon_1 = \varepsilon_0$ - S log c_x iar după adaosul de soluţie etalon (V_a = 1 ml) este* $\varepsilon_2 = \varepsilon_0 - S\log\frac{V_o c_x + V_a c_a}{V_o + V_a}$. *Prin diferenţa celor două relaţii şi antilogaritmare rezultă:* $10^{\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{S}} = \frac{c_x V_o + c_x V_a}{c_x V_o + c_a V_a}$ *şi* $c_x = 5{,}5 \cdot 10^{-4}$ *mol·l*$^{-1}$.

---

3) *Iniţial T.E.M. este $\varepsilon_1 = \varepsilon_0$ - S log c_x, unde S = 59,2/2 mV. Prin adaos de azotat de argint are loc reacţia de formare a unui compus greu solubil:* $2Ag^+ + S^{2-} \leftrightarrow Ag_2S_{(s)}$ *iar concentraţia* S^{2-} *rămas neprecipitat este* $c' = (c_xV_o - 0{,}5c_aV_a)/V_o$. *T. E. M. măsurată este $\varepsilon_2 = \varepsilon_0$ - S log c'. Procedând ca la problema 2) rezultă* $c_x = \frac{0{,}5c_aV_a}{V_o\left(1-10^{(\varepsilon_1-\varepsilon_2)/S}\right)}$, $c_x = 1{,}35 \cdot 10^{-3}$ *mol·l*$^{-1}$.

---

4) $\varepsilon_1 = \varepsilon_0 - S\log(a_{Ca})_{indicat}$; $(a_{Ca})_{indicat} = (a_{Ca})_{real} + 0{,}1(a_{Ca})_{real}$ *(la o eroare de 10%);* $(a_{Ca})_{indicat} = 1{,}1(a_{Ca})_{real}$. *Interferenţa ionului* Na^+ *în determinarea* Ca^{2+} *se exprimă în funcţia de etalonare astfel:* $\varepsilon_1 = \varepsilon_0 - S\log((a_{Ca})_{real} + k_{Na} \cdot a_{Na}^2)$; $(a_{Ca})_{indicat} = (a_{Ca})_{real} + k_{Na} \cdot a_{Na}^2$; $a_{Na} = (0{,}1\,(a_{Ca})_{real}/k_{Na})^{1/2} = 0{,}223$ *mol·l*$^{-1}$.

Capitolul 6

---

1) $i_{d1} = \aleph_{Pb}c_1$; $i_{d2} = \aleph_{Pb}c_2$; $(25 + 5)c_2 = 25c_1 + 5 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$; $i_{d1}/i_{d2} = c_1(25 + 5)/(25c_1 + 5 \cdot 5 \cdot 10^{-3})$; $c_1 = 5{,}86 \cdot 10^{-4}$ *mol/l.*

---

2) i_1 *- curent rezidual;* $i_2 = i_1 + i_{d1}$; $i_2 = i_1 + i_{d2}$; $i_{d1} = \aleph_{Cd}c_1$; $i_{d2} = \aleph_{Cd}c_2$; $i_{d1}/i_{d2} = c_1/c_2$; $c_1 = 0{,}5 \cdot 0{,}01/(5 + 0{,}5)$; $c_2 = (0{,}5c_x + 0{,}5 \cdot 0{,}01)/(5 + 0{,}5 + 0{,}5)$; $c_x = 5{,}4 \cdot 10^{-3}$ *mol/l.*

---

3) $i_{d1} = \aleph_{Cu} \cdot 5c_x/(20+5)$; $i_{d2} = \aleph_{Cu} \cdot 5 \cdot 5 \cdot 10^{-2}/(20+5)$; $c_{Cu} = 2{,}78 \cdot 10^{-2}$ *mol/l.*

---

4) (a) Pb^{2+} + SO_4^{2-} ↔ $PbSO_{4\ (s)}$; $i_{d1} = \aleph_{Pb}\left(\frac{0,1 \cdot 1 - 100\ c_x}{100}\right)$;

$i_{d2} = \aleph_{Pb}\left(\frac{0,1 \cdot 1 - 100\ c_x}{100} + \frac{0,1 \cdot 1}{100}\right)$; c_x = $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. (b) Azotatul de potasiu este electrolit suport.

Capitolul 7

1) Q = i·t = m·n·F/M; M = 58,94.
(a) Co^{2+} + $2e^-$ → Co(s); n = 2; m = 0,500; t = 1703,5 sec = 28,4 min.
(b) Co^{2+} + $2O_2$ → 2CoO + CoO_2 (Co_3O_4); Co^{2+} → Co^{4+} + $2e^-$; n =2; m = 0,500/3; t = 567,8 sec = 9,46 min.

2) $m_{ArNO_2} = \frac{M_{ArNO_2}}{4}\frac{Q}{F} = 8,52mg$; % $ArNO_2$ = 4,06 %.

3) $t = \frac{mnF}{Mi}$; M = 204; (a) Tl^{3+} + $3e^-$ → Tl^0: n = 3; m = 0,500 g; t = 591 sec = 9,85 min . (b) $2Tl^+$ + $2O_2$ → TlO + TlO_2 (Tl_2O_3); Tl^+ → Tl^{2+} + e^- : n = 1 şi m = 0,500/2; Tl^+ → Tl^{4+} + $3e^-$: n = 3 şi m = 0,500/2;
$t = \frac{0,500 \cdot 1 \cdot F}{2Mi} + \frac{0,500 \cdot 3 \cdot F}{2Mi}$; t = 394 sec = 6,57 min . (c) Tl^+ + e^- → Tl^0:
n = 1 şi m = 0,500; t = 197 sec = 3,28 min.

4) $CHCl_3$ + $6H^+$ + $6e^-$ → CH_4 + 3HCl;
CH_2Cl_2 + $4H^+$ + $4e^-$ → CH_4 + 2HCl; $\frac{6Fm_1}{M_{CHCl_3}} + \frac{4Fm_2}{M_{CH_2Cl_2}} = 613,97$ şi
m_1 + m_2 = 0,1309; m_1 = 0,0627 g; m_2 = 0,0682 g; 47,9 % $CHCl_3$; 52,1 % CH_2Cl_3.

5) RH_n + nNaOH → RNa_n + nH_2O; $k = \frac{m}{it} = 0,00116 g/A \cdot s$.

BIBLIOGRAFIE GENERALĂ

1. J. Heyrovský şi J. Kůta, *Principles of Polarography*, Academic Press, New York, 1966.
2. J. J. Lingane, *Electroanalytical Chemistry*, Interscience, New York, 1958.
3. G. Charlot, J. Badoz-Lambling şi B. Trémillon, *Electrochemical Reactions: The Electrochemical Methods of Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 1962.
4. A. J. Bard şi L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, John Willey, New York, 1980. Ed. a 2-a: 2001.
5. Z. Galus, *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, Ellis Horwood, Chichester, 1976. Ed. a 2-a, Ellis Horwood, New York, 1994.
6. A. M. Bond, *Modern Polarographic Methods*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1980.
7. E. A. M. F. Dahmen, *Electroanalysis: Theory and Applications in Aqueous and Non-Aqueous Media and in Automated Chemical Control*, Elsevier, Amsterdam, 1986.
8. J. A. Plambeck, *Electroanalytical Chemistry: Basic Principles and Applications*, Wiley, New York, 1982.
9. G. Henze şi R. Neeb, *Electrochemische Analytik*, Springer, Berlin, 1986.
10. B. H. Vassos şi G. W. Ewing, *Electroanalytical Chemistry*, Wiley, New York, 1983.
11. J. Wang , *Analytical Electrochemistry*, VCH, New York, 1994. Ed. a 2-a, Wiley-VCH, New York, 2000.
12. P. M. S. Monk, *Fundamentals of Electroanalytical Chemistry*, Wiley, Chichester, 2001.
13. C. M. A. Brett şi A. M. O. Brett, *Electroanalysis*, Oxford Universisty Press, 1998.
14. A. J. Bard (coord.), *Electroanalytical Chemistry – A Series of Advances*, Marcel Dekker, New York, Vol. 1- 21.

15. M. R. Smith şi J. G. Voss (coord.), *Analytical Voltammetry*, Vol. XXVII în G. Svehla (coord.), *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1992.

16. P. H. Rieger, *Electrochemistry*, Chapman & Hall, New York, 1994.

17. Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1985.

18. D. T. Sawyer, A. Sobkowiak şi J. L. Roberts Jr., *Electrochemistry for Chemists*, John Wiley, New York, 1995.

19. L. Kekedy, *Senzori metalici şi ion-selectivi*, Editura Academiei, Bucureşti, 1983.

20. P. T. Kissinger şi W. R. Heineman (coord.), *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.

21. R. Kalvoda (coord.), *Electroanalytical Methods in Chemical and Environmental Analysis*, Plenum Press, New York, 1987.

22. V. Brabec, D. Walz şi G. Milazzo (coord.), *Experimental Techniques in Bioelectrochemistry*, Vol. 3, Birkhäuser - Basel, 1996.

24. J. Koryta (coord.), *Medical and Biological Applications of Electrochemical Devices*, Wiley, Chichester, 1980.

25. W. C. Purdy, *Electroanalytical Methods in Biochemistry*, McGraw-Hill, New York, 1965.

26. M. Whitfield şi D. Jagner, (coord.), *Marine Electrochemistry: A Practical Introduction*, Wiley, Chichester, 1981.

27. D. A. Skoog şi J. J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, New York, 1992, 1998.

28. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing, New York, 1992, 1996.

29. A. Ion şi F. G. Bănică, *Metode electrochimice în analiza chimică,* ed. 1, Editura Printech, Bucureşti, 2000.

31. D. Ceauşescu, *Tratarea statistică a datelor chimico-analitice*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1973.

32. J. C. Miller şi J. N. Miller, *Statistics for Analytical Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1996.

ISBN 973 - 558 - 026 - 8